I. Rh (I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiinen zu (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen

II. Umlagerungen sterisch gehinderter Phenyl-(2'-propinyl)äther und entsprechender 2,5-Cyclohexadienone

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

SERGE PÜRRO
von Zumholz (FR)

Ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schmid †

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen, Université de Fribourg,
und Herrn Prof. Dr. C.H. Eugster

Juris Druck + Verlag Zürich
1979

I. Rh (I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiinen zu (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen

II. Umlagerungen sterisch gehinderter Phenyl-(2'-propinyl)äther und entsprechender 2,5-Cyclohexadienone

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich

von

SERGE PÜRRO
von Zumholz (FR)

Ausgeführt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Schmid †

Begutachtet von
Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen, Université de Fribourg,
und Herrn Prof. Dr. C.H. Eugster

Juris Druck + Verlag Zürich
1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ISBN 3 260 04578 3

A mes chers parents

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. Hans Schmid †,

danke ich herzlich für sein stetes Interesse
und die vielen wertvollen Anregungen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I ERSTER TEIL

Rh(I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiinen zu (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen

A. Theoretischer Teil

1. Einleitung 9
2. Problemstellung 23
3. Herstellung der Ausgangsverbindungen 25
4. Umlagerungen 35
5. Diskussion 44

B. Experimenteller Teil 48

C. Literaturverzeichnis 72

II ZWEITER TEIL

Umlagerungen sterisch gehinderter Phenyl-(2'-propinyl)äther und entsprechender 2,5-Cyclohexadienone

A. Theoretischer Teil

1. Einleitung 75
2. Herstellung der Ausgangsverbindungen 86
3. Thermische Umlagerungen von Phenyl-(2'-propinyl)äthern und 2,5-Cyclohexadienonen 91
4. Diskussion 104

B. Experimenteller Teil 117

C. Literaturverzeichnis 143

ERSTER TEIL

Rh(I)-katalysierte Umlagerungen von 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiinen zu (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen

A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Durch die Verwendung von Uebergangsmetall-Komplexen als Reagenzien oder als Katalysatoren [1)] hat die moderne synthetische organische Chemie beträchtliche Fortschritte erzielt. Interessante Umsetzungen, welche mit älteren, d.h. meist nicht katalytischen Methoden kaum durchgeführt werden konnten, wurden möglich [1]. Uebergangsmetall-Komplexe zeichnen sich durch spezielle Eigenschaften aus. Sie haben eine starke Affinität für Substrate wie Alkene, Alkine, Kohlenmonoxid und andere einfache ungesättigte Verbindungen sowie Wasserstoff und aktivieren sie durch Komplexbildung. Komplexbildung ist die notwendige Voraussetzung, um diese Verbindungen mit anderen zur Reaktion zu bringen bzw. um Reaktionen zu induzieren. Zusätzlich können Uebergangsmetalle ihre Oxydationsstufe und ihre Koordinations-

---

1) Der Begriff Katalysator ist mehrdeutig und sollte mit Sorgfalt angewandt werden. Bei homogenen katalysierten Reaktionen hat die Vorstellung, dass eine spezielle Spezies "der Katalysator" sei, selbst wenn sie zugesetzt wurde, um die Reaktion einzuleiten oder zu beschleunigen, keine Gültigkeit. Es ist vielmehr erforderlich, an katalytische Zwischenstufen zu denken, die an verschiedenartigen chemischen Reaktionen eines katalytischen Kreisprozesses beteiligt sind.

zahl ändern sowie ihre Liganden austauschen. Diese Eigenschaften spielen eine wichtige Rolle bei chemischen Reaktionen, insbesondere bei katalytischen Prozessen.

Im folgenden soll über die Anwendung von Rhodium(I)-Komplexen[2] in der organischen Synthese eine kurze Uebersicht gegeben werden, welche nach dem Reaktionstyp und nicht nach dem Reaktionsmechanismus, der nur in wenigen Fällen eingehend untersucht wurde, gegliedert ist.

1.1. Homogene Hydrierung von Alkenen und Alkinen [1f]

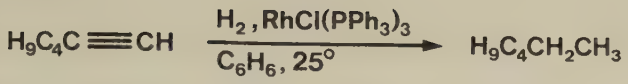
Rh(I)-Komplexe wie $RhCl(PPh_3)_3$[3], die in organischen Lösungsmitteln wie Benzol löslich sind, aktivieren den molekularen Wasserstoff in Lösung und katalysieren die Hydrierung von Alkenen und Alkinen. 1-Hexin (1) wird z.B. unter Normaldruck in Benzol zu Hexan (2) hydriert [2] (Schema 1). Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten ist es möglich, disubstituierte Doppelbindungen in Gegenwart von tetrasubstituierten selektiv zu hydrieren, wie das Beispiel der Hydrierung von Santonin (3) zu Dihydrosantonin (4) zeigt [3] (Schema 1).

---

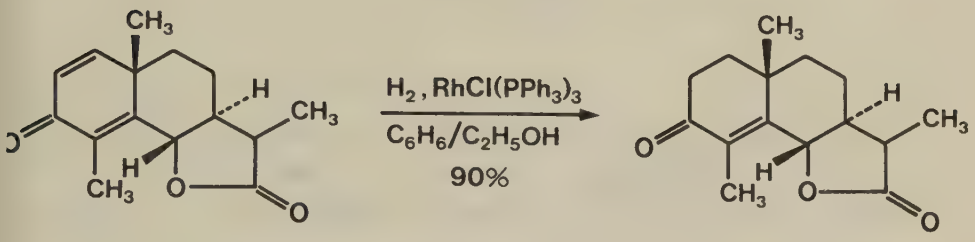
2) Rh(I), ein Ion mit d^8-Konfiguration, ist isoelektronisch mit Pd(II) und zählt mit Ru, Os, Ir, Pd und Pt zu den Platinmetallen.

3) Phenyl = Ph oder ϕ.

Schema 1



1 2



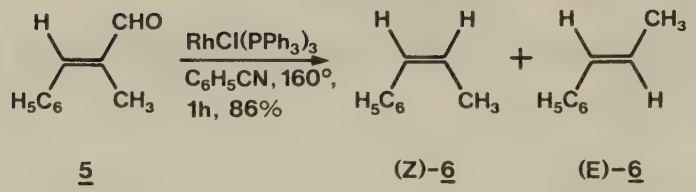
3 4

1.2. Decarbonylierung [1f]

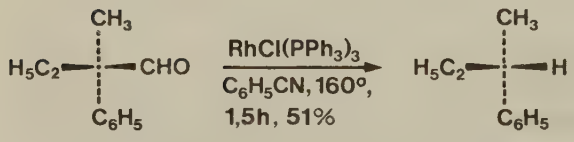
Eine der synthetisch brauchbarsten Entfunktionalisierungen ist die Decarbonylierung von Carbonsäurehalogeniden und Aldehyden mit $RhCl(PPh_3)_3$. Sie führt zu Alkylhalogeniden, Alkenen oder Alkanen. So erhält man z.B. aus (E)-α-Methylzimtaldehyd ((E)-5) ein (96:4)-Gemisch von (Z)- und (E)-β-Methylstyrol ((Z)- und (E)-6) [4] (Schema 2). Decarbonylierungen von gesättigten Aldehyden verlaufen mehrheitlich unter Erhaltung der Konfiguration am benachbarten Kohlenstoffatom. Bei der Decarbonylierung von (-)-(R)-2-Methyl-2-phenylbutanal ((-)-(R)-7) zu (+)-(S)-sec-Butyl-benzol ((+)-(S)-8) bleibt die optische Aktivität zum grossen Teil erhalten (optische Ausbeute: 81%) [5] (Schema 2).

Diäthinylketone können ebenfalls von $RhCl(PPh_3)_3$ in siedendem Xylol zu 1,3-Diinen decarbonyliert werden: Aus 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-on (9) entsteht z.B. 1,4-Diphenyl-penta-1,3-diin (10) in 78% Ausbeute [6] (Schema 2).

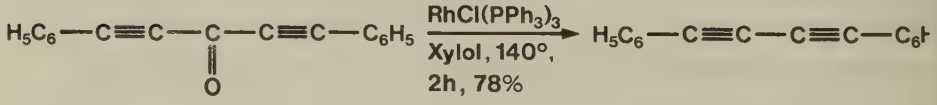
Schema 2



5 (Z)-6 (E)-6



(-)-(R)-7 (+)-(S)-8



9 10

1.3. Additionsreaktionen an nicht aktivierte Doppelbindungen [1e, f]

Die Hydroformylierung beinhaltet die Anlagerung von H_2 und CO (oder formal von H und der Formylgruppe CHO) an ein Alken unter Bildung eines Aldehyds:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 + CO \xrightarrow[25^\circ,\ 1\ atm]{RhH(CO)(PPh_3)_3} RCH_2CH_2CHO$$

Hierbei hat sich $RhH(CO)(PPh_3)_3$ als Katalysator bewährt, da sich dabei nur Aldehyde und keine Alkohole bilden im Gegensatz zur Hydroformylierung mit Co-Komplexen (z.B. $HCo(CO)_4$). Erwähnenswert ist die Tatsache, dass durch geeignete Reaktionsbedingungen, z.B. Umsetzungen in einer Schmelze von PPh_3, das Entstehen von verzweigten Aldehyden (Markownikoff-Produkt) stark unterdrückt werden kann, so dass der Anteil an geradkettigen Aldehyden (anti-Markownikoff-Additionsprodukt) mehr als 95% beträgt [7].

Analog zur Hydroformylierung findet bei der Hydroacylierung eine formale Addition von H und COR an eine Doppelbindung statt. Somit können, wie nachfolgend aufgeführt, ausgehend von 1-Alkenen und Säurechloriden in Gegenwart von $RhH(CO)(PPh_3)_3$, Ketone in guten Ausbeuten hergestellt werden [8].

$$RCOCl + H_2C{=}CHR' \xrightarrow[Benzol,\ 20^\circ]{RhH(CO)(PPh_3)_3} RCOCH_2CH_2R'$$

Unter Hydrosilylierungsreaktion der Alkene versteht man eine Umsetzung folgender Art:

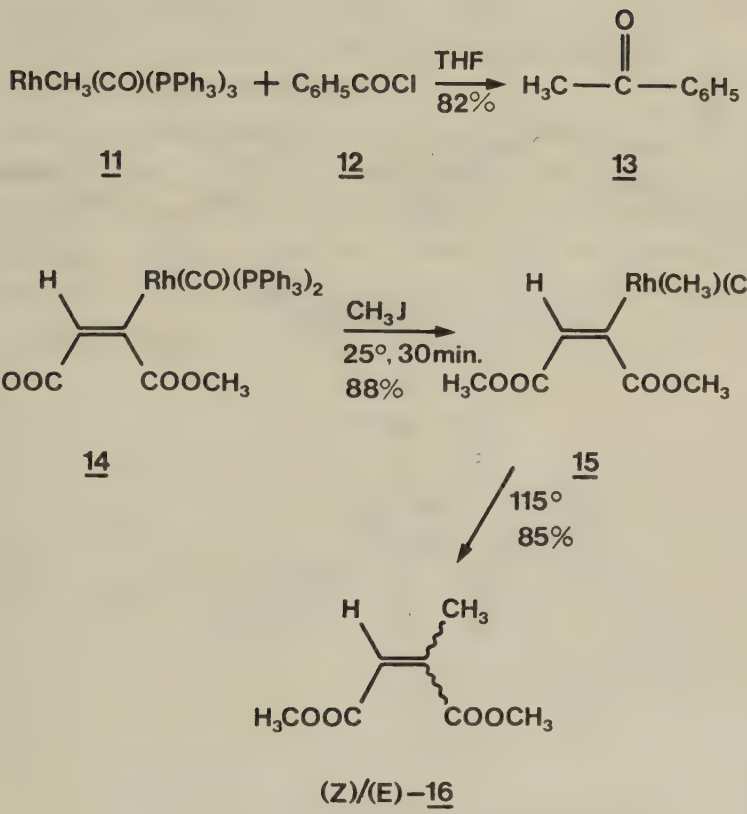
$$RCH{=}CH_2 + HSiR_3 \xrightarrow{Katalysator} RCH_2CH_2SiR_3$$

Für diese Reaktion eignen sich neben Co-, Pt- und Pd- auch Rh(I)-Komplexe als Katalysatoren [1, 9].

1.4. Andere C,C-Verknüpfungsreaktionen [1f]

Alkylrhodium(I)-Komplexe wie $RhR(CO)(PPh_3)_2$, herstellbar aus Organolithium-Reagenzien und $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, reagieren in guten Ausbeuten mit Acyl-, Benzoyl- und Cinnamoylchloriden unter Bildung von Ketonen [10]. Beispielsweise entsteht bei der Reaktion von $RhCH_3(CO)(PPh_3)_2$ (11) mit Benzoylchlorid (12) Acetophenon (13) (Schema 3). Die Möglichkeit, C,C-Bindungen unter milden Bedingungen d.h. auch ohne die stark basischen Grignard-Reagenzien und Alkyllithium-Verbindungen zu knüpfen, basiert auf der Fähigkeit von organischen Spezies, sich an Uebergangsmetalle zu addieren und so einen Komplex mit zwei organischen Liganden zu bilden, welcher die reduktive Eliminierung der Liganden unter C,C-Verknüpfung erlaubt. Trisubstituierte Alkene können ausgehend von disubstituierten Alkinen mit $RhH(CO)(PPh_3)_3$ und CH_3J hergestellt werden. So entsteht bei der Reaktion vom Vinylrhodium-Komplex 14 (hergestellt aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester) mit CH_3J der isolierbare Komplex 15, der beim schnellen Erhitzen ein (98:2)-Gemisch von Citracon- und Mesaconsäure-dimethylester ((Z)- und (E)-2-Methyl-2-butendisäure-dimethylester; (Z)- und (E)-16) liefert [11] (Schema 3). Beim langsamen Erhitzen entsteht ein (1:3)-Isomerengemisch.

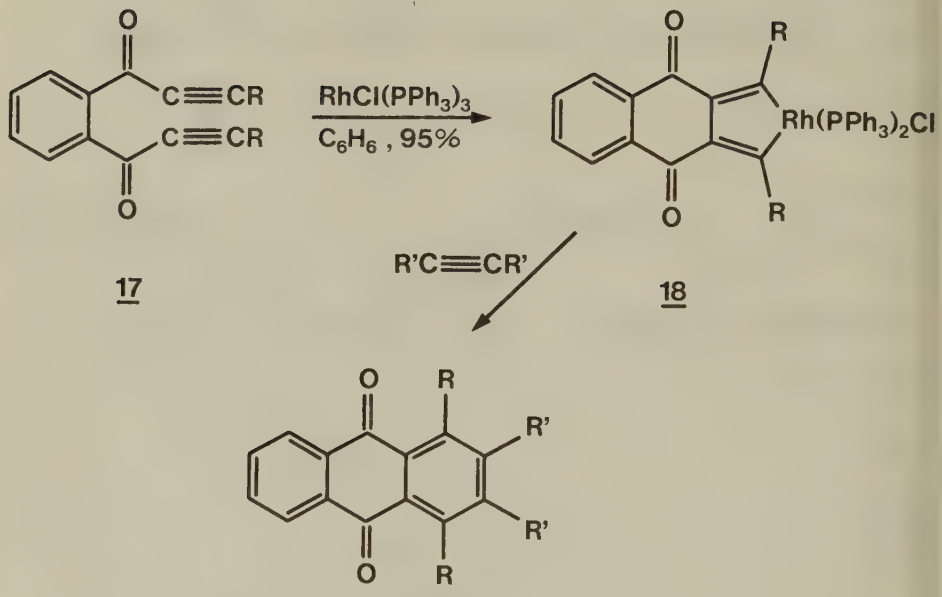
Schema 3



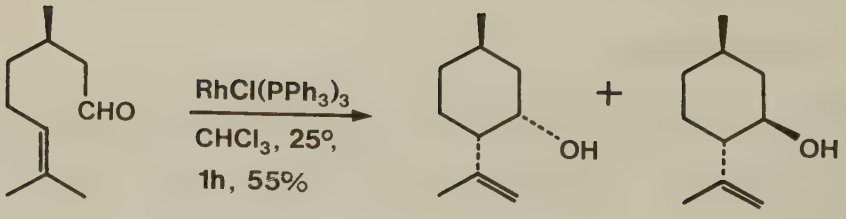
1.5. Cyclisierungen [1f]

Komplexe wie $RhCl(PPh_3)_3$ bilden mit Dioxodiinen des Typs 17 (R=CH_3, Ph) Metallcyclopentadienderivate 18, welche mit substituierten Alkinen zu Anthrachinonderivaten 19 weiterreagieren [12] (Schema 4). Interessant ist auch die Cyclisierung von (+)-Citronellal (20), die unter Katalyse von $RhCl(PPh_3)_3$ zu einem (3:1)-Gemisch von (+)-Neoisopulegol (21) und (-)-Isopulegol (22) führt [13] (Schema 4).

Schema 4



17 18 19

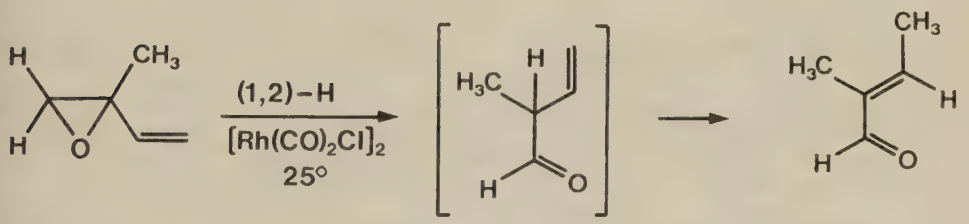


20 21 22

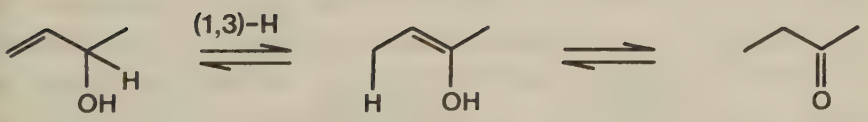
1.6. Umlagerungen [1f,g]

Von Rh(I)-Komplexen ist bekannt, dass sie die verschiedenartigsten Umlagerungen katalysieren können, von denen nachfolgend einige aufgeführt sind.
$[Rh(CO)_2Cl]_2$ induziert (1,2)-H-Verschiebungen [4] bei Vinylepoxiden, wobei sich die primär entstehenden β,γ-ungesättigten Aldehyde zu α,β-ungesättigten Aldehyden isomerisieren [14]. Beispielsweise bildet sich aus 2-Methyl-2-vinyl-oxiran (23), wahrscheinlich via 24, bei Raumtemperatur (E)-2-Methyl-2-butenal (25) (Schema 5).

Schema 5



23 24 25



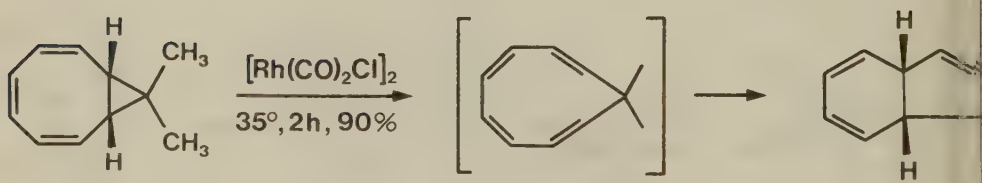
26 27 28

4) Generell sollen Angaben wie "(1,2)-H-Verschiebung" nur die phänomenologischen Aspekte der diskutierten Prozesse beschreiben, d.h. keine mechanistischen Aussagen beinhalten.

$RhH(PPh_3)_4$ induziert auch (1,3)-H-Verschiebungen in primären und sekundären Allylalkoholen unter Bildung von Aldehyden bzw. Ketonen [15]. So erhält man z.B. aus 3-Buten-2-ol (26) in Cycloocten als Lösungsmittel bei 120° 2-Butanon (28) in 97% Ausbeute (Schema 5).

9,9-Dimethyl-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (29) isomerisiert sich bei 35° in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ zum cis-3a,7a-Dihydro-1,1-dimethyl-inden (31), wahrscheinlich über das entsprechende Cyclononatetraen 30 [16] (Schema 6).

Schema 6

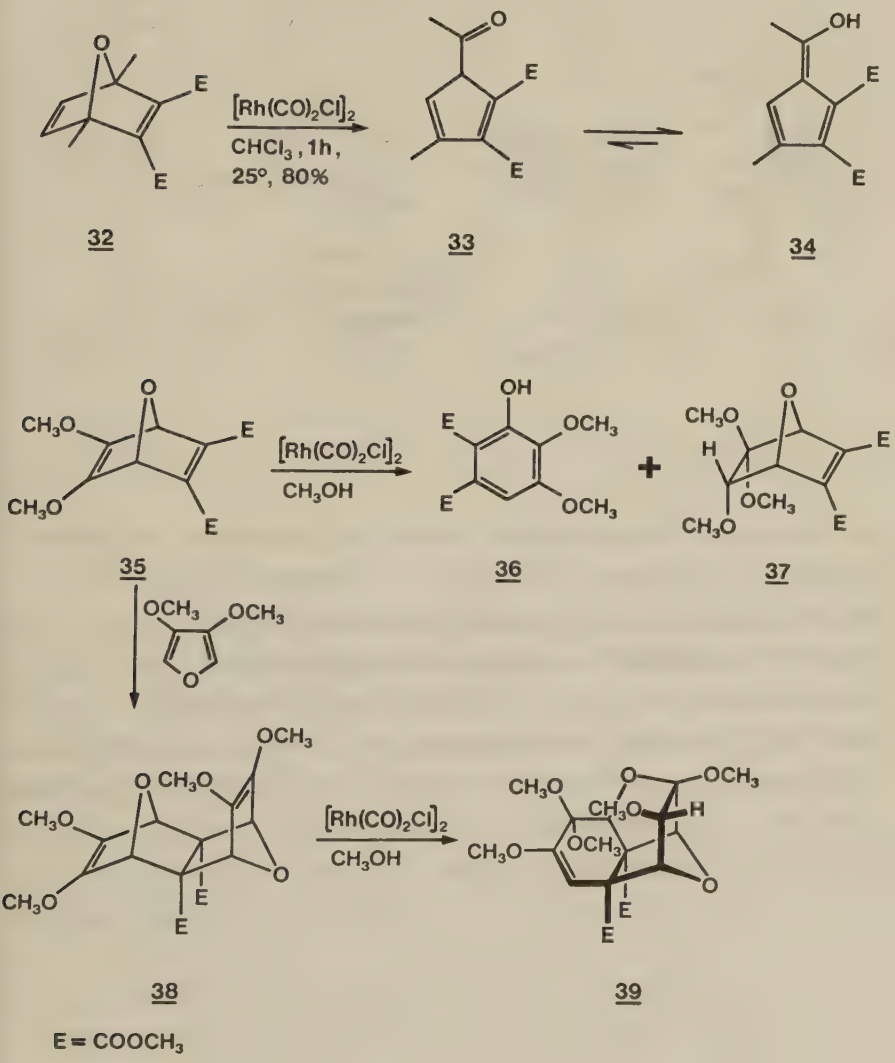


29 30 31

2,3-Di-(methoxycarbonyl)-1,2-dimethyl-7-oxanorbornadien (32) lagert sich in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-3,6-dimethyl-6-hydroxyfulven (34) um (Ausbeute 80%) [17] (Schema 7). In einem hochsubstituierten 7-Oxanorbornadien 35 wurde in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in Methanol neben der Umlagerung zum Phenol 36 auch die Addition von CH_3OH an die elektronenreichere Doppelbindung beobachtet, wobei das 7-Oxanorbornenderivat 37 entsteht. Offenbar eine Kombination beider Reaktionen tritt bei der exo,endo-konfigurierten tetracyclischen Verbindung 38 ein (die sich aus 35 und überschüssigem 3,4-Dimethoxyfuran bildet), indem sich

aus 38 in Gegenwart von Rh(I) die käfigartige tetracyclische Verbindung 39 bildet [18] (Schema 7).

Schema 7



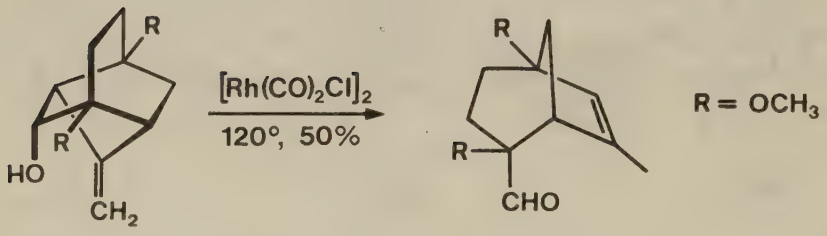
32 33 34

35 36 37

38 39

Eine formale Retro-En-Reaktion tritt beim Erwärmen von 3-Alkenolen in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ ein. Dabei entsteht z.B. aus dem Alkohol 40 der endo-Aldehyd 41 [19] (Schema 8).

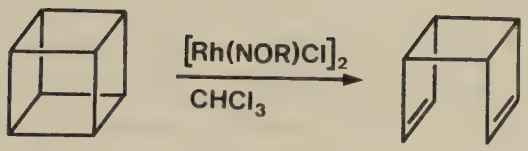
Schema 8



40 endo – 41

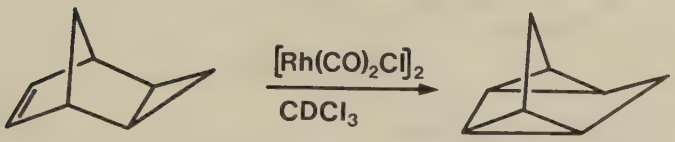
In gespannten Ringsystemen treten in Gegenwart von Uebergangsmetallkomplexen σ-π- bzw. π-σ-Umwandlungen auf [1g]. Zum Beispiel wird Cuban (42) in Gegenwart von $[Rh(Norbornadien)Cl]_2$ zum syn-Tricyclooctadien (43) [20] isomerisiert (vgl. auch [21]) und exo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (44) wird in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bei 25° quantitativ in Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,8}$.$0^{4,6}$]octan (45) übergeführt [22] (Schema 9).

Schema 9



42 43

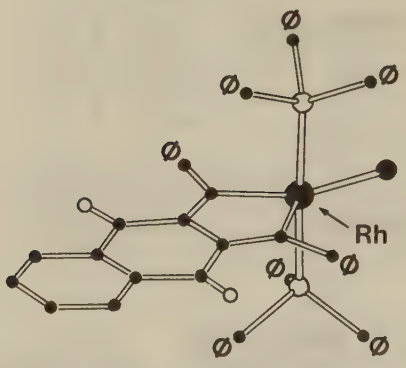
NOR = Norbornadien



44 45

Von Verbindungen mit Dreifachbindungen wurden bisher keine Umlagerungen beschrieben; ihre Komplexe mit Rh(I) konnten hingegen charakterisiert werden [12,23,24]. So reagiert $RhCl(PPh_3)_3$ mit 1,2-Bis-(phenylpropinoyl)-benzol (17, R=Ph) unter Bildung des stabilen Komplexes 18 (R=Ph, Schema 4), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde [25] (s. 1.5). In diesem trigonalen bipyramidalen Komplex weist Rh(I) die Koordinationszahl 5 auf.

Abbildung 1. - Molekülstruktur des Chloro-bis-(triphenyl-phosphin)-rhodium-Komplexes 18 (R=Ph)

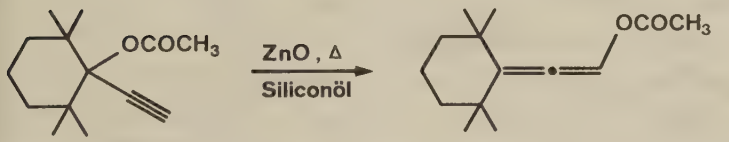


18 R=Ø

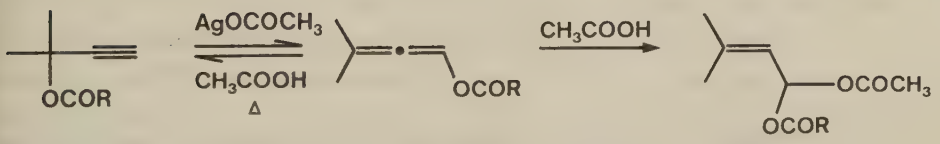
2. Problemstellung

Im Zusammenhang mit Arbeiten in unserer Gruppe über Ag(I)-katalysierte reversible Propargyl-Allenylester-Umlagerungen [26] interessierte die Frage, ob solche Umwandlungen auch mit Rh-Katalysatoren realisiert werden können, da diese Reaktionen prinzipiell auch mit anderen Metallionen (Au,Cu,Zn) katalysiert werden können [27]. Mit ZnO wird z.B. 2-Acetoxy-2-äthinyl-1,1,3,3-tetramethyl-cyclohexan (46) in das Allen 47 umgelagert [28] (Schema 10). Diese Reaktionsweise ist jedoch auf Spezialfälle beschränkt.

Schema 10



46 47

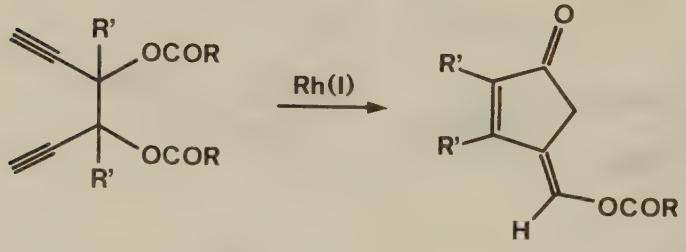


48 49 50

Im Rahmen dieser Arbeit zeigte es sich, dass einfache 2-Propinylester vom Typ 48 (z.B. R=CH_3), die bei der Behandlung mit Silberacetat in Eisessig die entsprechenden Allenylester 49 (z.B. R=CH_3) und als Folgeprodukte von 49 die Diacetate 50 (z.B. R=CH_3)

bilden [27] (Schema 10) [5], in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in Chloroformlösung sehr komplexe Reaktionsgemische liefern, die nicht näher untersucht wurden [6]. Bei der Ausdehnung der Rh(I)-katalysierten Reaktion auf 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiine [7] 51 ergab sich jedoch, dass diese Verbindungen sich in guten Ausbeuten zu den neuartigen Methylidencyclopentenon-derivaten 52, die Oxoformen von 2-Hydroxyfulvenen darstellen, umsetzen lassen (Schema 11). Ueber diese Reaktion wird im nachfolgenden Teil berichtet.

Schema 11



51 52

---

5) Das entsprechende p-Nitrobenzoat 48 (R=p-NO_2-C_6H_4-) ergibt in Gegenwart von Ag(I)-Ionen in guter Ausbeute den Allenylester 49 (R=p-NO_2-C_6H_4-) (Schema 10) [26].

6) Diese Umsetzungen wurden nur in Vorversuchen ausgeführt, die nicht im exper. Teil aufgeführt sind.

7) Alle Essigsäure- und Propionsäureester werden abweichend von der IUPAC-Nomenklatur als Acetoxy- bzw. Propionyloxy-Derivate benannt. Die Bezifferung der Seitenketten in den Cyclopentenon-Derivaten ist willkürlich gewählt, um eine klare Kennzeichnung einzelner C-Atome zu gewährleisten.

3. Herstellung der Ausgangsverbindungen

3.1. Synthese und Struktur der 3,4-Dialkyl-1,5-hexadiin-3,4-diole

Die für die Untersuchungen benötigten 3,4-Dialkyl-1,5-hexadiin-3,4-diole wurden wie nachfolgend geschildert synthetisiert:

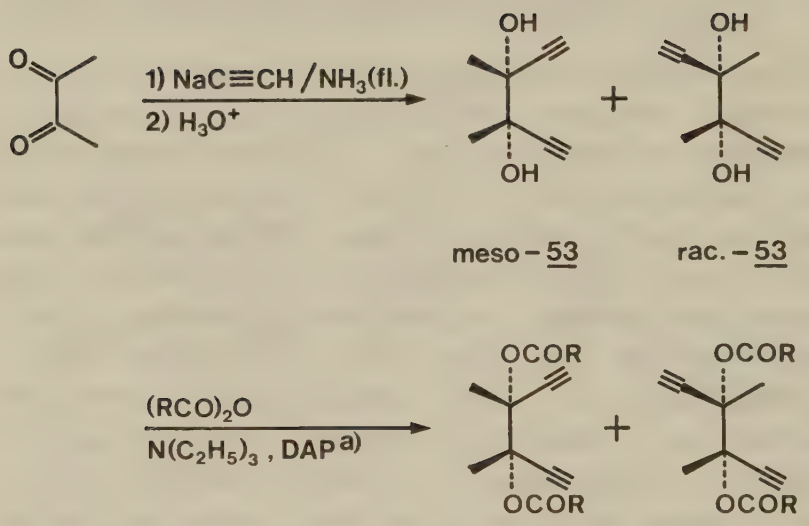
3.1.1. rac.- und meso-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (53) 8)

Nach einem modifizierten Verfahren [30] wurde das Diol 53 hergestellt, indem man 2,3-Butandion mit Natriumacetylid in Gegenwart von Magnesiumspänen in flüssigem Ammoniak umsetzte. Man erhielt ein (3:2)-Gemisch von meso-53 und rac.-53, welches durch fraktionierte Destillation getrennt wurde (Schema 12). Eine Strukturzuordnung ist aufgrund der spektralen Daten nicht möglich, da beide Diastereomere sehr ähnliche Werte besitzen (vgl. exper. Teil). Sie gelang jedoch durch Ueberführung der reinen isomeren Diole mit Paraformaldehyd bzw. mit Aceton in die entsprechenden Dioxolane nach [31] bzw. [32] (Schema 13). Dabei entstanden aus dem tiefer siedenden Diol jeweils die cis-1,3-Dioxolane und aus dem höher siedenden Isomer die trans-1,3-Dioxolane, was anhand der ^{1}H-NMR.-Spektren eindeutig belegt werden kann (Abb. 2 und 3).

---

8) Die korrekte Bezeichnung für die optisch inaktive Form wäre (3R,4S)-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (53), die im folgenden als meso-53 bezeichnet wird. Die racemische Verbindung, die korrekterweise als (3RS,4RS)-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (53) zu bezeichnen wäre, wird im folgenden als rac.-53 angegeben [29].

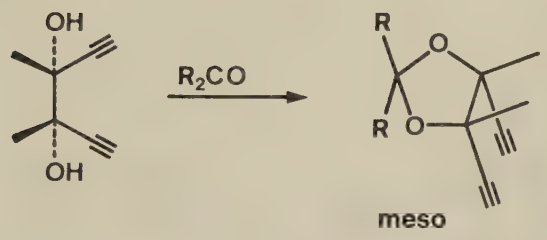
Schema 12



a) DAP = 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin

In den cis-Dioxolanen sind die Substituenten R (H bzw. CH_3) in Stellung 2 diastereotop und liefern zwei Signale (R=H: je d mit ^2J=0,8 Hz bei 5,22 (1H) und 5,12 ppm (1H); R=CH_3: je qa mit ^4J=0,8 Hz bei 1,68 (3H) und 1,42 ppm (3H)). In den trans-Dioxolanen dagegen sind die Substituenten R in Stellung 2 homotop und liefern nur ein Signal (R=H: 5,15 ppm (s, 2H); R=CH_3: 1,57 ppm (s, 6H)) [12].

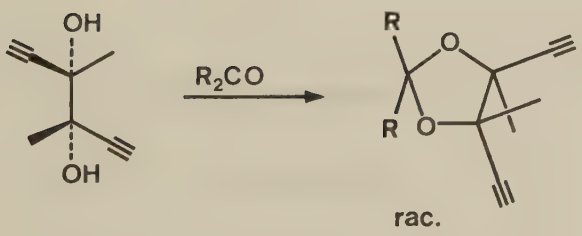
Schema 13



meso

meso – 53 R = H: cis – 56

R = CH_3: cis – 57



rac.

rac. – 53 R = H: trans – 56

R = CH_3: trans – 57

Abbildung 2. - Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) von cis-4,5-Diäthinyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (cis-56)

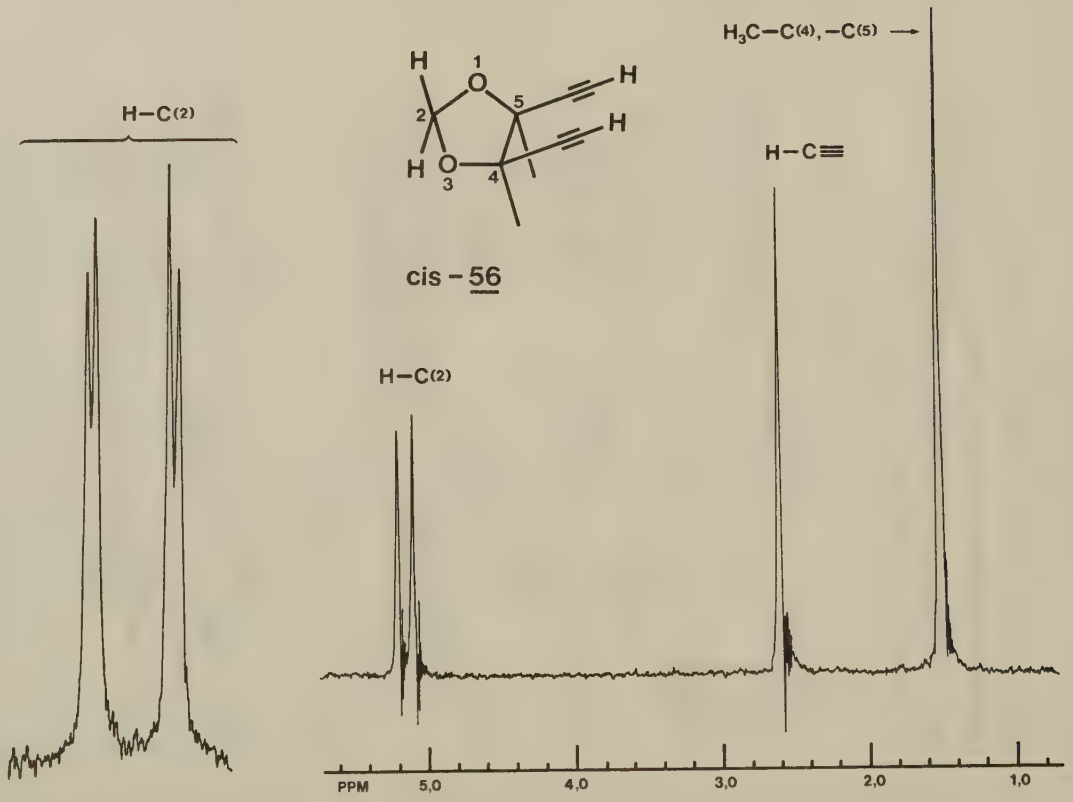


Abbildung 3. - Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) von trans-4,5-Diäthinyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (trans-56)

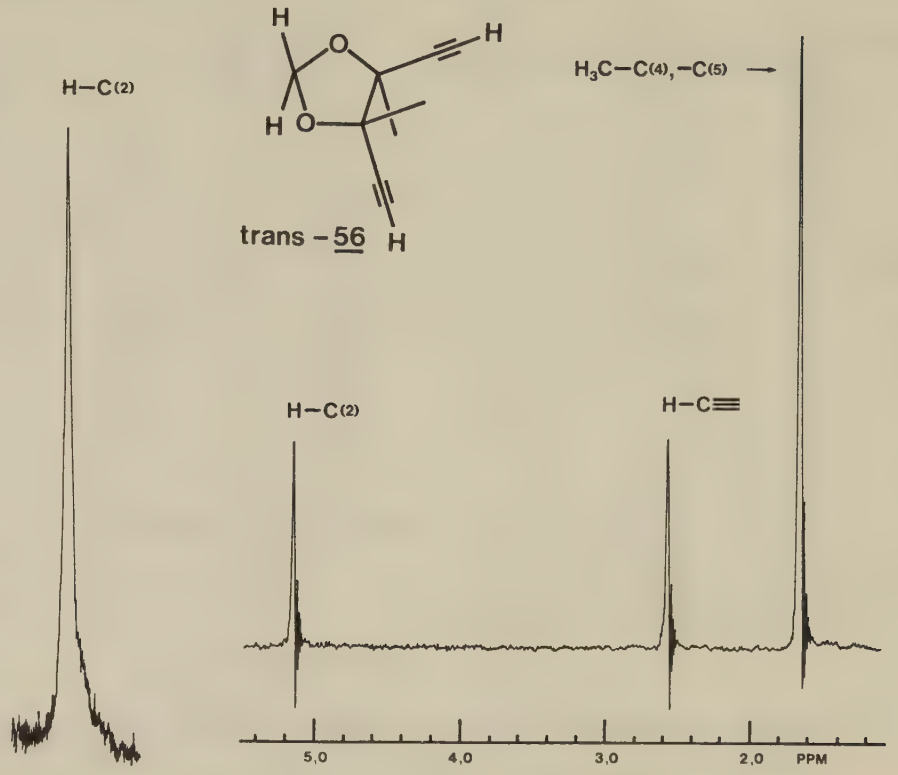
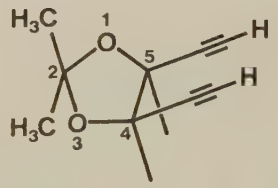


Abbildung 4. - Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) von cis-4,5-Diäthinyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (cis-57)



cis - 57

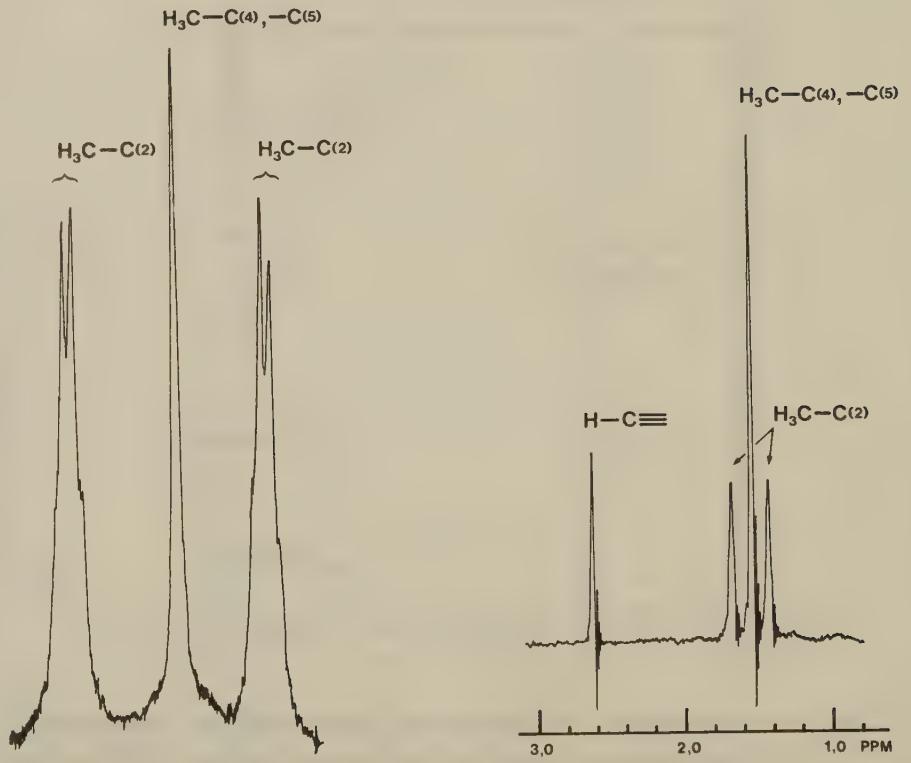
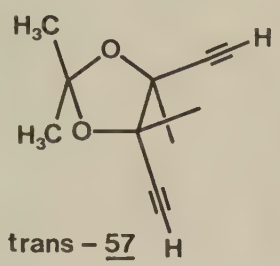
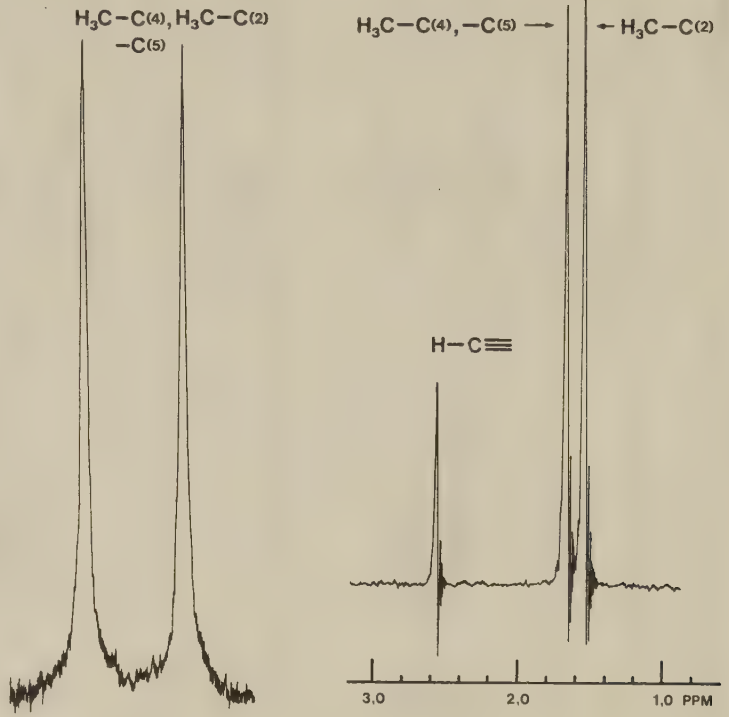


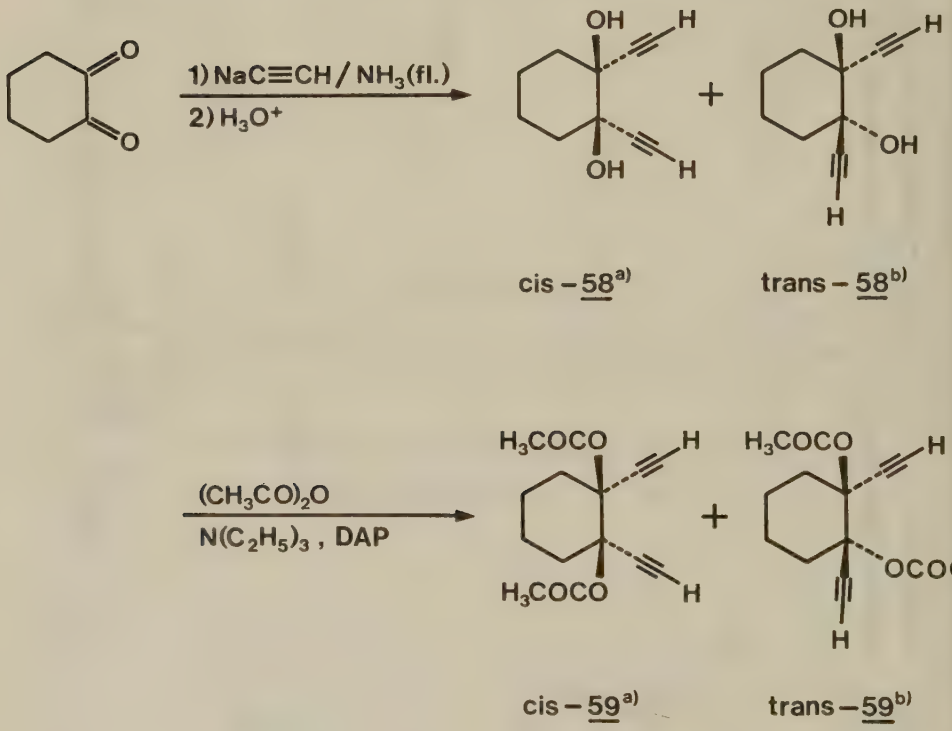
Abbildung 5. - Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) von trans-4,5-Diäthinyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (trans-57)





3.1.2. cis- und trans-Diäthinylcyclohexan-1,2-diol (58)
Aus 1,2-Cyclohexandion wurden nach einer leicht abgeänderten Vorschrift [33] cis- und trans-1,2-Diäthinyl-1,2-cyclohexandiol (58) hergestellt (Schema 14). Die Strukturzuordnung basiert auf den in [33] gemachten Angaben bezüglich des chromatographischen Verhaltens und der ^{1}H-NMR.-Spektren von cis- und trans-58.

Schema 14



a) Die cis-Verbindung stellt eine meso-Form dar.
b) Die trans-Verbindung stellt eine rac.-Form dar.

3.1.3. rac.- und meso-3,4-Dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (60)

Aus 2,3-Butandion und Phenylacetylen wurden rac.- und meso-3,4-Dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (60) nach [34] hergestellt. Das (1:1)-Isomerengemisch wurde nicht aufgetrennt (Schema 15).

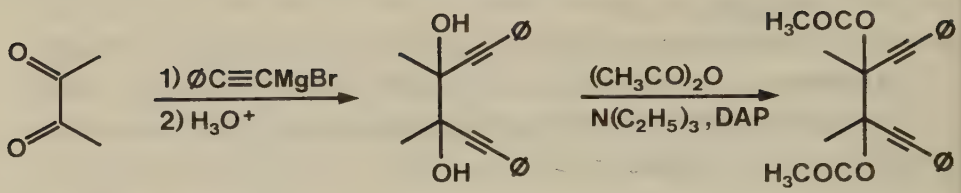
3.1.4. trans-9,10-Diäthinyl-9,10-dihydro-phenanthren-9,10-diol (62)

Durch Umsetzung von Natriumacetylid mit 9,10-Phenanthrenchinon wurde trans-9,10-Diäthinyl-9,10-dihydroxy-9,10-dihydro-phenanthren (62) nach [35] synthetisiert (Schema 15). Dabei entstand nur das trans-Isomer, dessen Hydrierungsprodukt schon auf anderem Wege hergestellt worden ist [36].

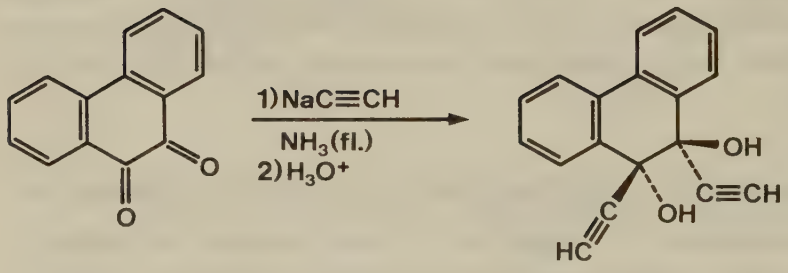
3.2. Synthese der 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiine

Die 3,4-Dialkyl-1,5-hexadiin-3,4-diole wurden mit Essigsäure- bzw. Propionsäure-anhydrid und Triäthylamin unter Verwendung von 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin (DAP) verestert [37].

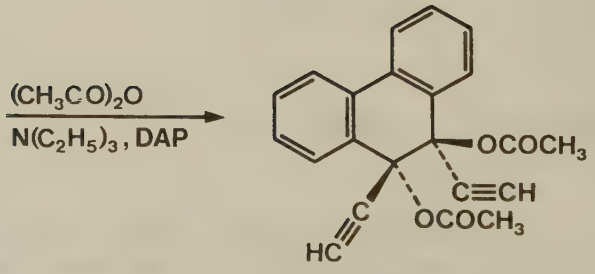
Schema 15



60 61



trans – 62



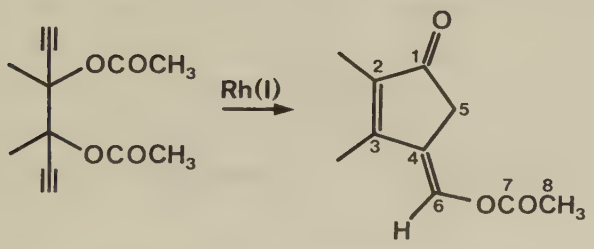
trans – 63

4. Ergebnisse der Umlagerungen

4.1. Umsetzung von 3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (54)

Bei der Reaktion eines (2:3)-Gemisches von rac.- und meso-54 mit 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in Chloroform bei 100° während 4,5 Stunden entsteht in 35% Ausbeute ein einheitliches Produkt, dem aufgrund der spektroskopischen Befunde die Struktur des (E)-4-Acetoxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-ons (64) [9] (Schema 16) zukommt. Die obengenannten optimalen Bedingungen wurden durch analytische Versuche und gas-chromatographische Analyse ermittelt (s. exper. Teil).

Schema 16



54 64

Elementaranalysen und Massenspektrum der farblosen Kristalle von 64 (Smp. 98,4-99,2°) ergeben die Summenformel $C_{10}H_{12}O_3$, welche anzeigt, dass der Reaktand 54 bei der Umsetzung zu 64 C_2H_2O (Keten) verloren hat. Das UV.-Spektrum (Aethanol)

---

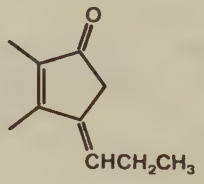
9) Die Enolform, die ein 2-Hydroxyfulven darstellen würde, liess sich spektroskopisch nicht nachweisen.

zeigt ein starkes Maximum bei 287 nm (log ε = 4,22) [10]. Das IR.-Spektrum ($CHCl_3$) von 64 weist starke Absorptionsbanden bei 1765 (Enolacetat) und 1695 cm^{-1} (α,β-ungesättigtes Fünfringketon) sowie eine schwächere bei 1615 cm^{-1} (C=C) auf [11].

Im ^{1}H-NMR.-Spektrum [12] ($CDCl_3$) absorbiert H-C(6) als verbreitertes s bei 7,46 ppm. Diese Tieffeldlage wird durch die Acetoxygruppe und die konjugierte δ-ständige Carbonylgruppe verursacht. Die Methylenprotonen an C(5) erscheinen als breites s bei 2,98 ppm, während die Protonen der Acetoxy-

---

10) Das für 64 nach [38] berechnete langwelligste π,π*-Absorptionsmaximum (283 nm) stimmt sehr gut mit dem gefundenen überein. Vergleichsweise sei das UV.-Maximum (Heptan) von 2,3-Dimethyl-4-propyliden-2-cyclopenten-1-on (65) angegeben: 277 nm (4,15) [39].



65

11) Die Streckschwingung der exo-ständigen Doppelbindung fällt vermutlich mit derjenigen der Carbonylgruppe zusammen. Die Absorptionen von C,C-Doppelbindungen werden durch Acyloxysubstituenten nach höheren Wellenzahlen verschoben [40]. Die bereits erwähnte Verbindung 65 besitzt IR.-Absorptionen bei 1695, 1653 und 1610 cm^{-1} [39].

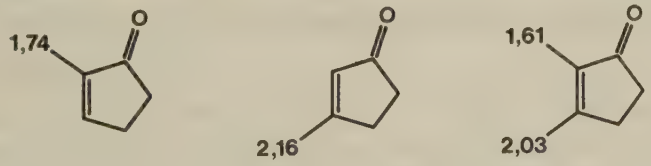
12) ^{1}H-NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz, ^{13}C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (= 0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, m = Multiplett. Bei ^{13}C-NMR.-Spektren beziehen sich diese Angaben auf Spektren, die unter "off-resonance" Bedingungen aufgenommen wurden.

gruppe ein scharfes s bei 2,20 ppm ergeben. Das s bei 2,09 ppm kann der Methylgruppe an C(3) und jenes bei 1,80 ppm der Methylgruppe an C(2) zugeordnet werden [13].

Das ^{13}C-NMR.-Spektrum [14] ($CDCl_3$) bringt eine weitere Bestätigung für das Vorliegen der (E)-4-Acetoxymethyliden-2-cyclopentenon-Struktur. Das Carbonyl-C-Atom der Oxogruppe wird bei 202,9 (m), C(7) bei 167,3(qa×d), C(3) bei 160,3 (m), C(2) bei 139,5 (m), C(6) bei 128,7 (d) und C(4) bei 123,6 ppm (m) beobachtet. Die Signale von C(5) werden bei 35,7 (t×d), C(8) bei 20,6 (qa) und die der Methylgruppen an C(2) und C(3) bei 12,1 (qa) bzw. 8,4 ppm (qa)[15] registriert. Ferner beträgt die C,H-Kopplungskonstante ^{1}J(C(6),H) 192 Hz und ist innerhalb des Messfehlers gleich gross wie die beim 6-Acetoxyfulven beobachtete [42]. Die grosse Kopplungskonstante muss auf einen elektronegativen Substituenten an C(6) zurückgeführt werden [43]. Eine weitere Informationsquelle stellen die C,H-Kopplungen ^{3}J(C(5),H-C(6)) = 6 Hz und ^{3}J(C(3),H-C(6)) = 3 Hz dar, aus welchen sich die Konfiguration der Doppelbindung C(4),C(6)

---

13) Die ^{1}NMR.-Spektren von 2- bzw. 3-Methyl- und 2,3-Dimethyl-2-cyclopentenon wurden zum Vergleich herangezogen [41] (Angaben in ppm).



14) Herrn dipl.chem. U. Vögeli sei für die Aufnahme der ^{13}C-NMR.-Spektren gedankt.

15) Es konnte keine Zuordnung getroffen werden.

bestimmen lässt [44]. In allen bisher untersuchten substituierten Alkenen ist $^3J(C,H;trans) > {}^3J(C,H;cis)$, wobei elektronegative Substituenten die Kopplungskonstanten verkleinern [44]. $^3J(C(3),H\text{-}C(6)) = 3$ Hz muss aufgrund ihres Betrages eine cis-Kopplungskonstante sein und stimmt mit derjenigen in 2-Acetoxy-1-propen gut überein [45] [16]. Andererseits entspricht $^3J(C(5),H\text{-}C(6)) = 6$ Hz einer trans-Kopplung. Aus den angegebenen Daten kann somit auf die (E)-Konfiguration von 64 geschlossen werden.

16) Die Stellung des elektronegativen Substituenten an der Doppelbindung hat keinen starken Einfluss auf die Grösse der $^3J(C,H)$-Kopplungen [46]. $^3J(C,H;$ trans) ist jeweils kleiner in den 1,2-disubstituierten Alkenen als in den 1,1-disubstituierten, vermutlich wegen der sterischen Wechselwirkung der cis-Substituenten [44]. Dies geht aus folgenden Beispielen hervor:

Verbindung	X	$^3J(C,H;$ cis) (Hz)	$^3J(C,H;$ trans) (Hz)	Lit.
	OAc	3,4	8,1	[45]
	Cl	4,1	8,7	[44]
	Br	4,6	8,9	[44]
	Cl	4,2		[46]
	Br	4,6		[46]
	Cl		7,4	[46]
	Br		7,0	[46]

Im Massenspektrum ($M^{\cdot+}$ bei 180) deutet das Fragment-Ion bei m/e 132 ($M^{\cdot+}$ - $H_2C=C=O$) auf eine für Enolacetate typische Ketenabspaltung hin. Auch der Basispik bei m/e 43 (CH_3CO) weist auf das Vorliegen einer Acetylgruppierung hin.

Bemerkenswert ist, dass sowohl meso- als auch rac.-54 dasselbe Produkt in vergleichbaren Ausbeuten liefern (s. exper. Teil). Ausserdem kann $[Rh(CO)_2Cl]_2$ durch andere Rh(I)-Komplexe wie z.B. $RhCl(PPh)_3$ und $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ ersetzt werden; auch CuCl und $PdCl_2$ geben die gleiche Reaktion, aber in schlechten Ausbeuten. Metallcarbonyle wie $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$, $Co_2(CO)_8$ und $Cr(CO)_6$ bewirken die erwähnte Reaktion dagegen nicht. In Chloroform werden die besten Ausbeuten (ca. 46%) erzielt; in Benzol, Hexan, Tetrahydrofuran oder Diäthylenglycol-dimethyläther verläuft die Reaktion langsamer und mit geringerer Ausbeute. In Dimethylformamid bildet sich mit $[Rh(CO)_2Cl]_2$ als Katalysator nur polymeres Material. Erhitzen von 54 auf 100° während 4 Stunden ohne Zusatz von $[Rh(CO)_2Cl]_2$ führt zu keiner Reaktion. Die Behandlung des Monoacetats von 3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol mit $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bei 100° in Chloroform ergibt in geringer Ausbeute mehrere Produkte, die nicht weiter untersucht worden sind.

4.2. Umsetzung von 3,4-Dipropionyloxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (55)

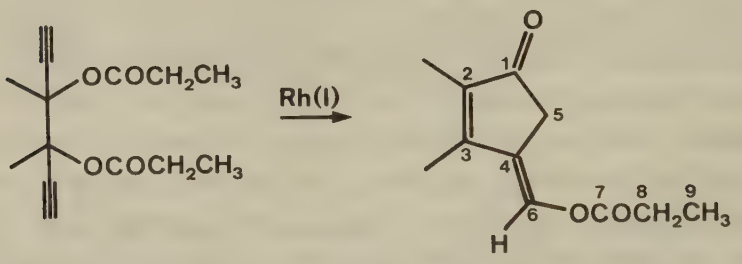
Bei der Reaktion von 55 [17] mit 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ unter den voranstehend beschriebenen Bedingungen entsteht in 53% Ausbeute ebenfalls ein einheitliches Produkt (nach Umkristallisieren farblose Kristalle vom Smp. 69,2-70,5°).

---

17) Es wurde ein (2:3)-Gemisch von rac.- und meso-55 verwendet.

Seine spektroskopischen Daten sind mit denen von 64 weitgehend identisch und mit der Struktur des (E)-4-Propionyloxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-ons (66) [9] (Schema 17) vereinbar.

Schema 17



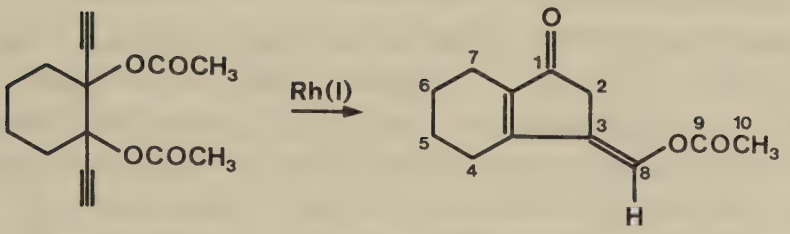
55 66

Die im ^{13}C-NMR.-Spektrum beobachtete Kopplungskonstante $^{1}J(C(6),H)$ beträgt 193 Hz. Aus den Kopplungen $^{3}J(C(5),H\text{-}C(6))$ = 5,8 und $^{3}J(C(3),H\text{-}C(6))$ = 3,4 Hz kann wiederum die (E)-Konfiguration an der C(4),C(6)-Doppelbindung abgeleitet werden.

4.3. Umsetzung von 1,2-Diacetoxy-1,2-diäthinylcyclohexan (59)

Bei der Reaktion mit 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bildet sich aus cis/trans-59 (Mengenverhältnis 38:62) bei 100° im Bombenrohr (E)-3-Acetoxymethyliden-4,5,6,7-tetrahydro-1-indanon (67) [9] in 42% Ausbeute (Schema 18). Nach Umkristallisation beträgt der Smp. von 67 97,0-97,3°.

Schema 18



59 67

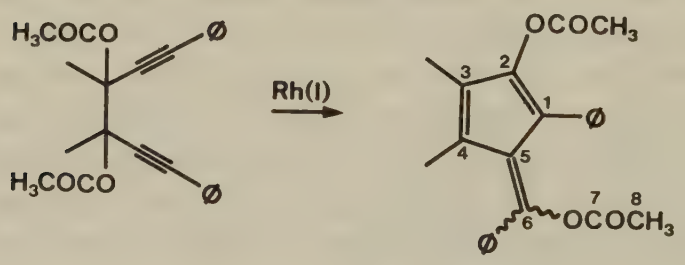
UV.-, IR.- und MS.-Spektren von 67 sind vergleichbar mit denjenigen der Verbindung 64. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) absorbiert H-C(8) als verbreitertes s bei 7,38 ppm. Die Methylenprotonen an C(2) erscheinen als s bei 3,00 ppm und weisen somit die gleiche chemische Verschiebung auf wie jene in 64 und 66. Schliesslich geben die Methylprotonen der Acetoxygruppe ein s bei 2,21 ppm und die Methylenprotonen an C(4),-C(5),-C(6),-C(7) zwei m zwischen 2,6 und 1,6 ppm. Aus Analogiegründen wird angenommen, dass die Verbindung 67 als (E)-Isomer vorliegt.

Wie schon bei 54 beobachtet, liefern sowohl cis- wie trans-59 dasselbe Produkt in vergleichbaren Ausbeuten. Ausser $[Rh(CO)_2Cl]_2$ eignen sich für diese Umwandlung auch $RhCl(PPh_3)_3$ und $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ als Katalysatoren (s. exper. Teil).

4.4. Umsetzung von 3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin (61)

Die Verbindung 61 [18] ergibt bei 4-stündigem Kochen unter Rückfluss in Chloroform in Gegenwart von 20 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ und nach chromatographischer Aufarbeitung sowie Destillation in 18% Ausbeute ein einheitliches Produkt, dem die Struktur des 2,6-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenylfulvens (68) (Schema 19) zugeordnet wird. Auf eine Optimierung der Ausbeute von 68 wurde verzichtet, da sich 68 im Rohprodukt mit keiner der üblichen Analysenmethoden quantitativ nachweisen liess.

Schema 19



61 68

Elementaranalysen und Massenspektrum ergeben die Summenformel $C_{24}H_{22}O_4$, welche gleich derjenigen von 61 ist. Im UV.-Spektrum (Aethanol) erscheinen zwei Maxima bei 318 nm (log ε= 3,84) und 244 nm (log ε= 4,18). Im IR.-Spektrum ($CHCl_3$) treten u.a. charakteristische Absorptionen bei 1763 (Enolacetate), 1712 (C,C-Doppelbindung, exocyclisch)

---

18) Bei 61 wurde nicht geprüft, in welchem Verhältnis die rac.- und meso-Formen vorlagen.

und 1628 cm^{-1} (C,C-Doppelbindung, endocyclisch) auf. Im ^1H-NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) absorbieren die aromatischen Protonen bei 7,5-6,9 ppm (m), die Methylgruppen an C(9) und C(7) bei 2,10 (s), bzw. 2,07 ppm (s) [19] und diejenigen an C(3) und C(4) bei 1,78 (s) bzw. 1,44 ppm (s) [19]. Im Massenspektrum deuten die Fragment-Ionen bei m/e 332 ($M^{\dagger}$ - $H_2C=C=O$) und 290 ($M^{\dagger}$ - 2($H_2C=C=O$)) auf eine zweifache Ketenabspaltung und der Pik bei m/e 43 auf eine Acetylgruppe hin.

Die Umsetzung von 9,10-Diacetoxy-9,10-diäthinyl-9,10-dihydrophenantren (63) mit $[Rh(CO)_2Cl]_2$, lieferte ein 5-Komponenten-Gemisch, welches nicht näher untersucht wurde.

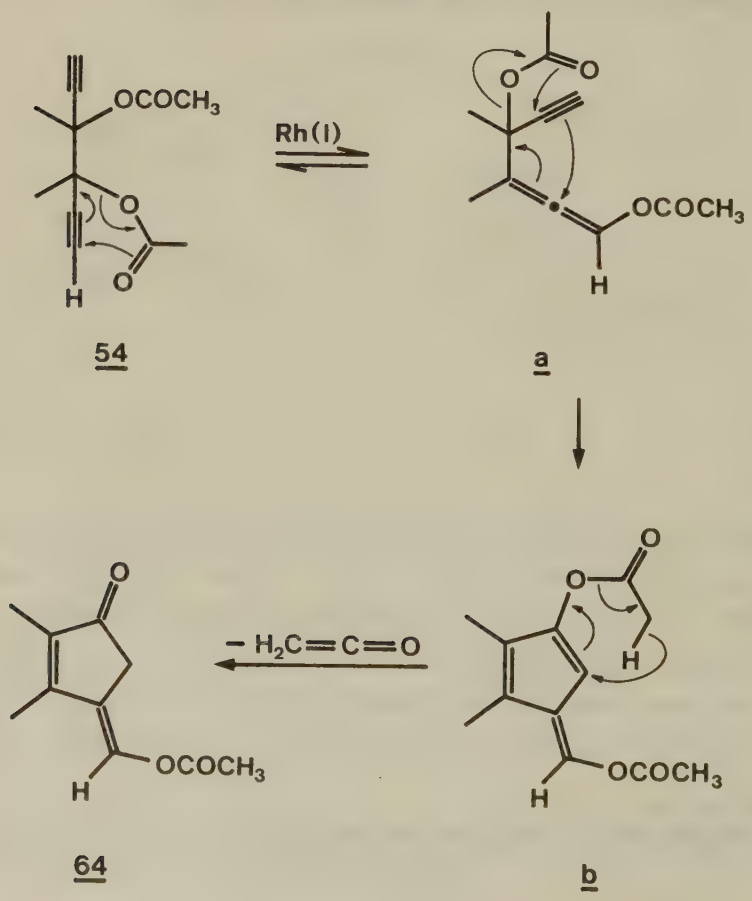
---

19) Es wurden keine Zuordnungen getroffen.

5. Diskussion

Zur Erklärung der voranstehend beschriebenen Rh(I)-katalysierten Umwandlungen von 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiinen in (E)-4-Acyloxymethyliden-2-cyclopenten-1-onen lässt sich der am Beispiel der Reaktion von 54 in Schema 20 wiedergegebene mehrstufige Mechanismus aufstellen, welcher einzig auf einer Korrelation der Strukturen von Reaktand und Produkt beruht (Zwischenprodukte wurden nicht gefasst).

Schema 20



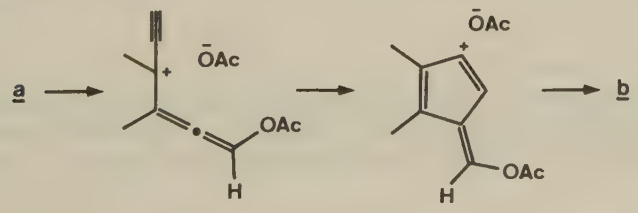
54 a

64 b

Der erste Schritt besteht demnach in einer Rh(I)-katalysierten Propargyl-Allenylester-Umlagerung, die wie erwähnt in Gegenwart von Ag(I)-Ionen bei einfachen 2-Propinyl- und Allenylestern sehr leicht eintritt [26]. Bei diesem Schritt muss das Rh(I) seine katalytische Wirkung ausüben, da ohne Rh(I)-Zusatz unter den Reaktionsbedingungen keine Veränderung der Reaktanden erfolgt (Kontrollversuch). Hierauf tritt in a eine Cyclisierung ein, bei der eine formale (1,2)-Verschiebung der an das sp^3-C-Atom gebundenen Acetoxygruppe an das benachbarte sp-Zentrum stattfindet. Das Eintreten dieser Cyclisierung ist aufgrund der Isolierung von 68 (analog b in Schema 20) bei der Umsetzung des Diphenylderivates 61 plausibel. Die Wanderung der Acetoxygruppe kann auf zwei Weisen erfolgen [20]: a) Wie in Schema 20 mit Pfeilen formuliert, unter Beteiligung von 8 Elektronen ("Inversion" der O-Atomfolge der Acetoxygruppe). Nach suprafacialem Reaktionsmodus wäre eine solche Reaktion nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch nicht erlaubt [47]. Der Einfluss des koordinierten Uebergangsmetalls könnte jedoch solche Umwandlungen ermöglichen [48]. b) Unter "Retention" der Acetoxygruppe (d.h. eine echte (1,2)-Verschiebung von CH_3COO). Hierbei sind 6 Elektronen beteiligt, und somit ist dieser Ablauf nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ohne Beteiligung des Rhodiums suprafacial erlaubt.

---

20) Die Umwandlung a → b liesse sich auch über den folgenden ionischen Mechanismus formulieren, wobei die Ionenpaarbildung durch Spuren von HCl im Chloroform katalysiert werden könnte:



In der abschliessenden Stufe läuft eine Retro-En-Reaktion unter Abspaltung von Keten ab. Ob hierbei der Rh(I)-Komplex eine Rolle spielt, kann nicht entschieden werden. Formal wäre die Entstehung des Endproduktes auch durch Hydrolyse von b denkbar; die Tatsache jedoch, dass 64 bereits in der nicht aufgearbeiteten Reaktionsmischung vorhanden ist (GC.-Nachweis), spricht gegen diese Annahme. Keine fundierte Erklärung kann für das Abbrechen der Reaktion beim Diphenylderivat 61 auf der Stufe b gegeben werden. Möglicherweise sind hierfür eher sterische als elektronische Effekte verantwortlich.

Bemerkenswert ist die alleinige Bildung der Cyclopentenon-Derivate mit der (E)-Konfiguration an der C(4),C(6)-Doppelbindung. Diese Produkte entstehen sowohl aus den meso- wie den rac.-konfigurierten Edukten. Es muss also im Verlauf der Umsetzung ein unter thermodynamischer Kontrolle verlaufender Reaktionsschritt vorkommen. Dieser Schritt kann die (reversible) nicht spezifische Propargylester-Allenylester-Umlagerung, die Isomerisierung in a [21] oder aber die nachträgliche, durch Rh(I) katalysierte (Z/E)-Isomerisierung des Reaktionsproduktes sein.

Einen Beitrag zum Verständnis der untersuchten Reaktionen könnte eventuell das Rh(I)-katalysierte Verhalten von 3,4-Diacetoxy-3,4-diphenyl-1,5-hexadiin bringen. Diese Verbindung ist jedoch, wie schon andere Autoren [49] fanden, auf dem herkömmlichen Weg durch Umsetzen von Benzil mit Natriumacetylid nicht zugänglich. Die Reaktion des strukturell

---

21) Bei der durch Ag(I)-katalysierten Propargylester-Allenylester-Umlagerung wurde eine rasche Isomerisierung auf der Allenylesterstufe festgestellt [26].

verwandten Substrates 63 in Anwesenheit von Rh(I) führte zu einem komplexen Gemisch. Somit lassen sich keine Schlüsse bezüglich des Einflusses von aromatischen Substituenten an C(3) und C(4) des 1,5-Hexadiin-Gerüstes ziehen.

Die hier beschriebene Methode der Rh(I)-katalysierten Umwandlung von 3,4-Diacyloxy-3,4-dialkyl-1,5-hexadiinen erlaubt es, spezifisch substituierte, neuartige Cyclopentenon-Derivate herzustellen; sie scheint in ihrer Anwendbarkeit jedoch relativ beschränkt zu sein.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Die im folgenden beschriebenen Methoden, eingehaltenen Konventionen, Reinheitskriterien und Abkürzungen werden bei der Beschreibung der Experimente und Wiedergabe analytischer und spektroskopischer Daten von Verbindungen angewandt.

1.1. Chromatographie-Methoden

1.1.1. Analytische Dünnschichtchromatographie (anal.DC.)

Schichten: Fertigfolien der Firma MACHEREY-NAGEL & Co.
a) Kieselgel (Polygram Sil N-HR/UV_{254}, Schichtdicke 0,2mm)
b) Aluminiumoxid (Polygram Alox N/UV_{254}, Schichtdicke 0,2mm).
Erkennungsmethoden: Das Trennresultat wurde entweder unter der UV.-Lampe (λ=254 nm oder λ=366 nm) oder durch Besprühen mit 1-proz. soda-alkalischer $KMnO_4$-Lösung bzw. mit 3,5-proz. Phosphormolybdänsäure-Lösung sichtbar gemacht.

1.1.2. Präparative Dünnschichtchromatographie (präp.DC.)

Schichten: Fertigplatten 20 x 20 cm der Firma MERCK
a) Kieselgel $60F_{254}$, Schichtdicke 2 mm
b) Aluminiumoxid $150F_{254}$, Schichtdicke 1,5 mm.

1.1.3. Säulenchromatographie (SC.)

Trägermaterial: Kieselgel 60 der Firma MERCK (Korngrösse: 0,05-0,20 mm). Neutrales Kieselgel wurde durch Spülen mit 5-proz. Ammoniaklösung, Waschen mit dest. Wasser und Trocknen bei 120° zubereitet.

1.1.4. Analytische Gas-Chromatographie (GC.)

Geräte: C. ERBA, FRACTOVAP GI ausgerüstet mit Flammenionisationsdetektor.

Kolonnen: Glaskapillarkolonnen nach GROB [50]:

a) XE-60 (17 m x 0,34 mm)

b) Silar (14 m x 0,32 mm)

c) Emulphor (25 m x 0,39 mm)

Bei Gemischen sind die Komponenten nach zunehmender Retentionszeit angeordnet. Quantitative Auswertungen erfolgten mit einem elektronischen Integrator (INFOTRONICS CRS-101); die angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus mindestens 3 Chromatogrammen dar.

1.2. Spektroskopische Daten

1.2.1. Ultraviolettspektren (UV.)

Gerät: UNICAM SP 800 A

Lösungsmittel: 96% Aethanol. (Sch. = Schulter)

Beschreibung: UV.: Angabe der Extremwerte ($\lambda_{max.}$, $\lambda_{min.}$) in nm (log ε).

1.2.2. Infrarotspektren (IR.)

Gerät: PERKIN-ELMER 21

Lösungsmittel: $CHCl_3$

Beschreibung: IR.: Wellenzahl in cm^{-1}.

1.2.3. Protonenresonanzspektren (^{1}H-NMR.)
Geräte: VARIAN HA-100, VARIAN XL 100 und VARIAN T 60.
Lösungsmittel: $CDCl_3$
Beschreibung: ^{1}H-NMR. (Frequenz): δ-Werte in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (=0 ppm), (Multiplizität: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, m = Multiplett angegeben als δ-Bereich, br. = breit, Kopplungskonstanten J in Hz, aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl H, Interpretation).

1.2.4. ^{13}C-Resonanzspektren (^{13}C-NMR.)
Gerät: VARIAN XL-100; Frequenz: 25,2 MHz.
Beschreibung (Lösungsmittel): δ-Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0 ppm),(Multiplizität, falls aus "off-resonance"-Spektren bekannt, Kopplungskonstanten J in Hz, falls aus unentkoppelten Spektren bekannt).

1.2.5. Massenspektren (MS.)
Geräte: CEC 21-110 B und VARIAN MAT 711 bei 70 eV.
Beschreibung: MS.: Masse des Ions in Einheiten m/e (Intensität in % des Basispiks).
Es werden nur die intensivsten Pike, sowie jene mit plausibler Interpretation aufgeführt.

1.3. Reinheit der Chemikalien und Produkte
Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel stammten von der Firma FLUKA AG, Buchs. Chemikalien der Qualitäten puriss. bzw. purum wurden normalerweise ohne weitere Reinigung eingesetzt; technische Qualitäten wurden mit üblichen Methoden gereinigt. Chloroform wurde vor der Verwendung destilliert und durch basisches Aluminiumoxid (WOELM)

filtriert. $[Rh(CO)_2Cl]_2$ stammte von der Firma STREM CHEMICALS INC. Die Reinheit der Produkte wurde mit Hilfe der beschriebenen analytischen Chromatographie-Methoden und der Protonenresonanzspektroskopie festgestellt.

1.4. Schmelzpunkte (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden auf einem FP/2-Gerät der Firma METTLER bestimmt und sind unkorrigiert.

1.5. Analytische und präparative Umlagerungen

Die thermischen Umlagerungen wurden in Pyrexbömbchen (Volumen ca. 3 ml bzw. 20 ml), die im HV. abgeschmolzen worden waren, vorgenommen. Die Erhitzung geschah in einem Bombenofen mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 2^{\circ}$.

1.6. Abkürzungen

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen und den allgemein gebräuchlichen werden folgende Abkürzungen verwendet:

HV. = Hochvakuum (0,1-0,02 Torr)
RT. = Raumtemperatur
proz. = prozentig
ges. = gesättigt.

2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. rac.- und meso-3,4-Dimethyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (rac.-53 und meso-53). - Modifiziertes Verfahren von MILAS [30]: In 1 l trockenes flüssiges NH_3[22] in einem 2,5 l Vierhalskolben bei -40°wurden 60 g (1,5 mol) pulverisiertes $NaNH_2$ (FLUKA), pract.) und danach 6,6 g (0,33 mol) Mg-Späne (vgl. [51]) gegeben. Dann wurde 1 Std. lang acetonfreies Acetylen [23] eingeleitet und über Nacht bei -40° gerührt. Danach wurde während 30 Min. eine bei -10° gehaltene Mischung aus 43 g 2,3-Butandion (0,5 mol) und 120 ml Aether bei -40° zugetropft, 4 Std. lang Acetylen eingeleitet, noch 4 Std. bei -40° gerührt und über Nacht das Ammoniak entweichen gelassen. Nach Zugabe von 300 ml Aether wurde vorsichtig mit 200 ml 15proz. Schwefelsäure neutralisiert und die wässerige Phase eine Woche mit Aether kontinuierlich extrahiert. Die vereinigten Aetherphasen wurden dreimal mit ges. Bicarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstands (37,4 g, 54%) bei 68-72°/0,6 Torr ergab 26,4 g (38%), ein Produkt, das aus 63% meso-53 und 37% rac.-53 bestand (GC.). 20 g Gemisch 53 wurden in einer Spaltrohrkolonne [24] bei 15 Torr destilliert: 7,55 g meso-53 (100% Isomerenreinheit) bei 90-91°, 6,75 g meso/rac.-Gemisch bei 92-102° und 3,98 g rac.-53 (98% Isomerenreinheit) bei 102,5-103°. meso-53 wurde aus Aether/Hexan umkristallisiert,

---

22) NH_3 wurde durch einen mit NaOH-Plätzchen beladenen Trockenturm geleitet.

23) Das Acetylen wurde nacheinander durch 2 Kühlfallen (-70°), Aluminiumoxid und konz. Schwefelsäure geleitet.

24) Modell FD-HMS 300 der Firma FISCHER.

Smp. 48,2-49,0°. - IR.: 3555 (OH, frei), 3480-3340 (OH, geb.), 3310 (H-C≡C), 2120 (C≡C), 1448, 1380, 1340. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 2,94 (s, 2H, HO, austauschbar mit D_2O); 2,55 (s, 2H, H-C(1), -C(6)); 1,58 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: kein M^+, 95(5), 77(5), 70(24), 69(44), 53(64), 43(100).

$C_8H_{10}O_2$ (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30%
Gef. C 69,57 H 7,29%

rac.-53 konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. - IR.: 3550 (OH, frei), 3500-3340 (OH, geb.), 3310 (H-C≡C), 2120 (C≡C), 1450, 1380, 1340. - ^{1}H-NMR.(100 MHz): 3,07 (s, 2H, HO, austauschbar mit D_2O); 2,52 (s, 2H, H-C(1), -C(6); 1,63 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: kein M^+, 95(7), 77(4), 70(40), 69(58), 53(33), 43(100).

$C_8H_{10}O_2$ (138,16) Ber. C 69,54 H 7,30%
Gef. C 69,41 H 7,52%

Ein analog durchgeführter Ansatz ergab 23,8 g (34%) meso- und rac.-53.

2.2. cis-4,5-Diäthinyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (cis-56).- Nach der Methode von DAUBEN et al. [31] wurden 815 mg reines meso-53 (5,9 mmol) und 195 mg Paraformaldehyd (6,49 mmol) in Gegenwart einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure (15 mg) während 20 Std. bei 90°C gerührt. Nach Zugabe von 30 mg $CaCO_3$ wurde die Lösung im Kugelrohr bei 125-130°/40 Torr destilliert und anschliessend durch 20 g Alox chromatographiert (Laufmittel: Aether), um nicht umgesetztes Diol abzutrennen. Man erhielt 530 mg (60%) cis-56 als farblose Kristalle, Smp. 47,2-47,7°. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2760,

2127 (C≡C), 1383, 1095, 990. - ^{1}H-NMR. (60 MHz): 5,22 (d, ^2J = 0,8, 1H, H-C(2)); 5,12 (d, ^2J = 0,8, 1H, H-C(2)); 2,62 (s, 2H, H-C≡C); 1,53 (s, 6H, H_3C-C(4), -C(5)). - MS.: 150 (M^+, 4), 149(11), 105(21), 82(100), 54(55), 52(72).

2.3. trans-4,5-Diäthinyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (trans-56). - Es wurde aus reinem rac.-53, wie unter 2.2 beschrieben, hergestellt. Man erhielt 201 mg (46%) eines farblosen Oeles, welches nicht auskristallisierte. - IR.: 3305(H-C≡C), 2760, 2130(C≡C), 1132, 1142, 1110, 985. - ^{1}H-NMR. (60 MHz): 5,15 (s, 2H, H-C(2)); 2,58 (s, 2H, H-C≡C); 1,68 (s, 6H, H_3C-C(4), -C(5)). - MS.: 150(2), 149(6), 105(5), 103(5), 82(100), 54(59), 52(73).

2.4. cis-4,5-Diäthinyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (cis-57). - Es wurde nach der Methode von EPSZTEIN & MERCIER [32] synthetisiert. 750 mg meso-53 (5,4 mmol) wurden in Gegenwart von 200 mg P_2O_5 in 7 ml frisch destilliertem Aceton 24 Std. gerührt. Nach Zugabe von 1 g $CaCO_3$ wurde die Lösung noch während 3 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach filtriert, eingeengt und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit ges. Bicarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung geschüttelt, über K_2CO_3 getrocknet, eingeengt und über Alox (Elutionsmittel: Aether/Hexan 1:2) chromatographiert. Ausbeute: 430 mg (45%), farblose Kristalle, Smp. 34,1-34,5°. - IR.: 3310(H-C≡C), 2130 (C≡C), 1380, 1375, 1188, 1125, 1105. - ^{1}H-NMR (60 MHz): 2,63 (s, 2H, H-C≡C); 1,68 (q, ^4J=0,8, 3H, H_3C-C(2)); 1,55 (s, 6H, H_3C-C(4), -C(5)); 1,42 (q, ^4J=0,8, 3H, H_3C-C(2)). - MS.: 178 (M^+,24), 163(100), 161(62), 145(24), 122(40), 105(32), 83(88), 57(42).

2.5. trans-4,5-Diäthinyl-2,2,4,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (trans-57). - Es wurde, wie in 2.4 beschrieben, aus reinem rac.-53 hergestellt. Ausbeute: 355 mg (54%), farblose Kristalle, 60,5-60,8°. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2125 (C≡C), 1382 und 1375 (d,$(CH_3)_2C$), 1115, 1010. - ^{1}H-NMR.(60 MHz): 2,57 (s, 2H, H-C≡C); 1,70 (s, 6H, H_3C-C(4), -C(5)); 1,57 (s, 6H, H_3C-C(2)). - MS.: 178 (M^+, 14), 163(45), 161(100), 150(20), 105(35), 83(36), 57(68).

2.6. rac.- und meso-3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (rac.-54 und meso-54) aus rac.-53 und meso-53. - Nach einer allgemeinen Vorschrift [37] wurden 1,38 g (0,01 mol) meso-53 mit 4,08 g (0,04 mol) Essigsäure-anhydrid und 3,0 g (0,03 mol) Triäthylamin in Gegenwart von 122 g (0,001 mol, 10 mol-%) 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin bei RT. 14,5 Std. gerührt. Das Gemisch wurde nach Zugabe von Eiswasser dreimal mit Aether extrahiert. Die Aetherphasen wurden mit 5proz. HCl-, ges. Bicarbonat- und ges. Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Destillation im Kugelrohr bei 85-90°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Aether/Hexan ergaben 1,41 g (64%) meso-54 als farblose Kristalle vom Smp. 146,3-147,0°. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1750 (Ester), 1375, 1235. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 2,58 (s, 2H, H-C(1), -C(6)); 2,08 (s, 6H, CH_3COO-C(3), -C(4)); 1,92 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: kein M^+, 165(2), 163(3), 154(2), 138(14), 112(38), 91(4), 78(2), 77(6), 69(15), 53(11), 44(6), 43(100).

$C_{12}H_{14}O_4$	(222,23)	Ber. C 64,85	H 6,35%
		Gef. C 64,82	H 6,36%

Aus rac.-53 bildete sich unter den gleichen Bedingungen rac.-54 in farblosen Kristallen vom Smp. 103,7-104,8° (61% Ausbeute). - IR.: 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1750 (Ester), 1375, 1245, 1115. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 2,66 (s, 2H, H-C(1), -C(6)); 2,15 (s, 6H, CH_3COO-C(3), -C(4)); 1,96 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: kein $M^{\cdot+}$, 165(1), 163(1), 154(1), 138(2), 112(4), 90(2), 77(4), 69(4), 53(11), 44(13), 43(100).

$C_{12}H_{14}O_4$	(222,23)	Ber.	C 64,85 H 6,35%
		Gef.	C 64,81 H 6,45%

2.7. erythro- und threo-3-Acetoxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin-4-ol (erythro-69 und threo-69). - 2,76 g (0,02 mol) 53 (meso/rac.= 63:37) wurden in Gegenwart von 4,0 g (0,04 mol) Essigsäure-anhydrid und 3,0 g (0,03 mol) Triäthylamin 15 Std. bei 45° gerührt. Zusätzlich zur üblichen, unter 2.6 beschriebenen Aufarbeitung wurde das Gemisch 10mal mit Wasser gewaschen, um das relativ gut wasserlösliche, nicht umgesetzte Diol 53 zu entfernen. Destillation ergab 1,12 g (30%) farbloses Oel, gemäss GC. ca. 60% erythro-69 und 40% threo-69. - IR.: 3575(OH), 3305 (H-C≡C), 2125 (C≡C), 1750 (Ester), 1372, 1222. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 3,38 (s, ca. 0,5 H, HO, austauschbar mit D_2O); 3,00 (s, ca. 0,5 H, HO, austauschbar mit D_2O); 2,63 (s, ca. 1 H, H-C(1), -C(6)); 2,47 (s, ca. 1 H, H-C(1), -C(6)); 2,07 (s, ca. 1,5 H, CH_3COO); 2,03 (s, ca. 1,5 H, CH_3COO); 1,82 (s, ca. 3 H, H_3C-C(3), -C(4)); 1,61 (s, ca. 3 H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: kein $M^{\cdot+}$, 165(1), 138(1), 137(1), 112 (9), 69(19), 53(14), 43(100).

$C_{10}H_{12}O_3$	(180,2)	Ber.	C 66,65 H 6,71%
		Gef.	C 66,65 H 6,92%

2.8. rac.- und meso-3,4-Dipropionyloxy-3,4-dimethyl-1,5-hexadiin (rac.-55 und meso-55). - Unter den unter 2.6 beschriebenen Bedingungen wurde 53 (meso/rac. = 63:37) mit Propionsäure-anhydrid bei 60° 16 Std. gerührt. Destillation bei 95-100°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Aether/Hexan ergaben 2,19 g (88%) meso- und rac.-55 im Verhältnis 66:34 als farblose Kristalle, Smp. 122-124°. - IR.(KBr): 3265 (H-C≡C), 2122 (C≡C), 1740 (Ester), 1383, 1175. - NMR.: 2,56 (s, 2H, H-C(1), -C(6)); 2,34 (qa, J=8, 4H, $CH_3\underline{CH_2}COO$-C(3), -C(4)); 1,91 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)); 1,14 (t, J=8, 6H, $CH_3\underline{CH_2}COO$-C(3), -C(4)). - MS.: kein M^+, 194(1), 182(3), 177(2), 165(3), 153(3), 138(14), 126(21), 57(100).

$C_{14}H_{18}O_4$ (250,28) Ber. C 67,18 H 7,25%
Gef. C 66,95 H 7,25%

2.9. cis- und trans-1,2-Diäthinyl-1,2-cyclohexandiol (cis-58 und trans-58). - Aus 1,2-Cyclohexandion wurde 58 nach einer leicht abgeänderten Methode von RIED [33] unter Zusatz von Mg-Spänen, wie unter 2.1 beschrieben, hergestellt. Destillation bei 60-68°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Aether/Hexan lieferte 8,7 g (31%) farblose Kristalle vom Smp. 104-105° (GC.: 23% cis-58, 77% trans-58, Zuordnung aufgrund des in [33] beschriebenen chromatographischen Verhaltens und des ^{1}H-NMR.-Spektrums). - IR.: 3560 (OH), 3310 (H-C≡C), 2118 (C≡C), 1450. - ^{1}H-NMR.(100 MHz): 3,02 (s, 2H, HO, austauschbar mit D_2O); 2,56 (s, ca. 1,6 H, H-C≡C von trans-58); 2,52 (s, ca. 0,4 H, H-C≡C von cis-58); 2,2-1,4 (m, 8H, 2H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6). - MS.: 164 (M^+, 1), 163(3), 145(2), 136(7), 122(17), 111(19), 94(16), 81(16), 70(43), 53(100), 39(37).

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37%
Gef. C 72,93 H 7,25%

Durch SC. (Kieselgel, Aether/Hexan 4:1) wurden beide Isomere rein erhalten.

2.10. cis- und trans-1,2-Diacetoxy-1,2-diäthinylcyclohexan (cis-59 und trans-59). - Wie unter 2.6 beschrieben, wurden 1,15 g (7 mmol) Diol 58 (cis/trans = 23:77) bei 65° 34 Std. verestert. Destillation bei 130-140°/0,02 Torr und Umkristallisation aus Aether/Hexan lieferte 0,97 g (56%) Isomerengemisch 59 in farblosen Kristallen, Smp. 151,0-152,1°. Zusammensetzung (GC.): 38% cis-59, 62% trans-59. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2125 (C≡C), 1745 (Ester), 1370, 1200. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 2,71 (s, 2H, H-C≡C); 2,6-1,4 (m, 8H, 2H-C(3), -C(4), -C(5), -C(6)); 2,14 (s, 6H, CH_3COO-C(1), -C(2)). - MS.: kein M^+, 205(13), 189(4), 164(16), 111(12), 43(100).

$C_{14}H_{16}O_4$ (248,27) Ber. C 67,73 H 6,50%
Gef. C 67,63 H 6,52%

Aus reinem cis- und trans-Diol 58 wurden in gleicher Weise reines (GC.: >99%) cis- und trans-59 in 36 bzw. 39% Ausbeute erhalten.

2.11. rac.- und meso-3,4-Dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin-3,4-diol (rac.-60 und meso-60). - Aus 2,3 Butandion wurde 60 nach [34] hergestellt. Nach Umkristallisation aus Aether/Hexan wurden 16,1 g (49%; [34] : 55%) 60 in farblosen

Kristallen als ca. (1:1)-Gemisch von rac.- und meso-Form vom Smp. 116,5-116,8 ([34] : 117-117,5°) isoliert. - IR.: 3557 (OH), 2235 (C≡C), 1600 (Aromat), 1490 (Aromat), 1445. - ^{1}H-NMR.(60 MHz): 7,6 -7,1 (m, 10 arom. H); 2,97 (s, 2H, HO, austauschbar mit D_2O); 1,76 (s, ca. 3H, H_3C-C(3), -C(4)); 1,68 (s, ca. 3H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: 290 (M^+, 1), 289(4), 275(3), 247(8), 145(100), 131(17), 129(12), 102(38), 43(83).

$C_{20}H_{18}O_2$ (290,34) Ber. C 82,73 H 6,25%
Gef. C 82,98 H 6,34%

2.12. rac.- und meso-3,4-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadiin (rac.-61 und meso-61). - 61 wurde analog 2.6 aus 60 hergestellt. Umkristallisation aus Aether/Hexan lieferte 7,33 g (65%) farblose Kristalle vom Smp. 154,5-155,0° ([34]: 153-154°). - IR.: 2245 (C≡C), 1745 (Ester), 1493 (Aromat), 1445, 1372, 1200. - ^{1}H-NMR. (60 MHz): 7,6-7,0 (m, 10 arom. H): 2,06 (s, 6H, CH_3COO-C(3), -C(4)); 2,01 (s, 6H, H_3C-C(3), -C(4)). - MS.: 374 (M^+, 1), 331(2), 314(8), 289(8), 271(5), 187(20), 145(100), 43(72).

$C_{24}H_{22}O_4$ (374,42) Ber. C 76,98 H 5,92%
Gef. C 76,69 H 5,91%

2.13. trans-9,10-Diäthinyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (trans-62). - Seine Herstellung erfolgte nach [35] in 45% Ausbeute. Umkristallisation aus Chloroform/Hexan lieferte hellgelbe Kristalle vom Smp. 198-199° ([35]: 196°). - IR. (KBr): 3525 (OH), 3505 (OH), 3450-3320 (OH), 3265 (H-C≡C),

2122 (C≡C), 1455, 755. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,9-7,1 (m, 8 arom. H); 3,4-2,6 (br.s, 2H, HO; austauschbar mit D_2O); 2,41 (s, 2H, H-C≡C-C(9), -C(10)). - MS.: 260 (M^+, 14), 232(28), 231(80), 213(26), 207(54), 203(38), 202(50), 189(54), 188(26), 187(24), 179(100), 178(82), 176(31), 152(26), 151(21), 101(14), 77(8).

$C_{18}H_{12}O_2$ (260,30) Ber. C 83,05 H 4,65%
Gef. C 82,69 H 4,52%

2.14. trans-9,10-Diacetoxy-9,10-diäthinyl-9,10-dihydrophenanthren (trans-63). - Unter den in 2.6 beschrienen Bedingungen wurden 1,50 g (5,8 mmol) 62 acetyliert, wobei das Gemisch 17 Std. auf 60° erhitzt wurde. 1,49 g (75%) Rohprodukt wurden aus CH_2Cl_2/Pentan umkristallisiert: 1,32 g (66%) hellgelbe Kristalle, Smp. 180,5-182,4°. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1755 (Ester), 1370, 1230, 1020. - ^{1}H-NMR.(100 MHz): 8,4-8,2 (m, 2 arom. H); 7,8-7,2 (m, 6 arom. H); 2,92 (s, 2H, H-C≡C-C(9), -C(10)); 1,73 (s, 6H, CH_3COO-C(9), -C(10)). - MS.: 344 (M^+, 16), 302(32), 284(17), 259(64), 249(48), 226(43), 189(76), 112(22), 53(32), 43(100).

$C_{22}H_{16}O_4$ (344,35) Ber. C 76,73 H 4,68%
Gef. C 76,83 H 4,77%

3. Umsetzung der 3,4-Diacyloxy-1,5-hexadiine in Gegenwart von $[Rh(CO)_2Cl]_2$.

3.1. Umsetzung von 54. - 1,0 g (4,5 mmol) 54 (meso/rac.= 63:37) wurde in 17 ml Chloroform in Gegenwart von 87 mg (0,225 mmol, 5 mol-%) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in einem im HV. abgeschmolzenen Pyrexbombenrohr 4,5 Std. auf 100° erhitzt. Filtration durch neutrales Kieselgel und Destillation bei 90-95°/0,02 Torr ergaben 285 mg (35%) (E)-4-Acetoxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopentenon (64) [25]. Umkristallisation aus Aether/Hexan lieferte farblose Kristalle vom Smp. 98,4-99,2° (23%). - UV.: $\lambda_{max.}$ 287(4,22); $\lambda_{min.}$ 248(3,60). - IR.: 1765 (Enolacetat), 1695 (α,β- unges. Keton), 1615 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,46 (br.s, 1H, H-C(6)); 2,98 (s, 2H, 2 H-C(5)); 2,20 (s, 3H, H_3C-C(7)); 2,09 (s, 3H, H_3C-C(3)); 1,80 (s, 3H, H_3C-C(2)). - ^{13}C-NMR.: 202,9 (m, C(1)); 167,3 (m, C(7)); 160,3 (m, ^3J(C(3), H-C(6))=3, C(3)); 139,5 (m, C(2)); 128,7 (d, ^1J(C(6),H)=192, C(6)); 123,6 (m, C(4)); 35,7 (t×d, ^1J(C(5),H)=133, ^3J(C(5),H-C(6))=6, C(5)); 20,6 (qa, ^1J(C(8),H)=130, C(8)); 12,1 (qa, ^1J(C,H)=128, C(2') oder C(3')); 8,42 (qa, ^1J(C,H)= 128, C(2') oder C(3')). - MS.: 180 (M^+, 26), 138(65), 110(11), 95(22), 81(11), 67(8), 53(13), 43(100).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20) Ber. C 66,65 H 6,71%
Gef. C 66,44 H,6,46%

25) 64 ist bereits im Rohprodukt vorhanden (GC.-Befund), d.h. es ist nicht erst bei der Filtration durch Kieselgel entstanden.

3.2. Umsetzung von 55. - 1,0 g (4 mmol) 55 (meso/rac.=66:34) wurde in Gegenwart von 78 mg (0,2 mmol, 5 mol-%)$[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 17 ml Chloroform 5,5 Std. auf 100° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. 2.1) und Destillation bei 90-95°/0,02 Torr wurden 410 mg (53%) (E)-4-Propionyloxymethyliden-2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-on (66) erhalten. Umkristallisation aus Aether/Hexan lieferte farblose Kristalle, Smp. 69,2 - 70,5° (42%). - UV.: $\lambda_{max.}$ 287(4,25); $\lambda_{min.}$ 250(3,67). - IR.: 1760 (Enolacetat), 1692 (α,β-unges. Keton), 1610 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,49 (s, 1H, H-C(6)); 3,02 (s, 2H, 2H-C(5)); 2,52 (qa, J=7, 2H, 2H-C(8)); 2,12 (s, 3H, H_3C-C(3)); 1,83 (s, 3H, H_3C-C(2)); 1,24 (t, J=7, 3H, 3H-C(9)). - ^{13}C-NMR.: 203,0 (m, C(1)); 170,8 (m, C(7)); 160,5 (m, ^{3}J(C(3), H-C(6))= 3,4, C(3)); 139,5 (m, C(2)); 128,8 (d, ^{1}J(C(6),H)=193, C(6)); 123,6 (m, C(4)); 35,7 (t x d, ^{1}J(C(5),H)=132, ^{3}J(C(5),H-C(6))= 5,8, C(5)); 27,4 (t x qa, ^{1}J(C(8),H)=128, ^{3}J(C(8),H-C(9))=4, C(8)); 12,1 (qa, ^{1}J(C,H)=128, C(10) oder 11)); 8,9 (qa x t, ^{1}J(C(9),H)=128, ^{2}J(C(9),H-C(8))=4, C(9)); 8,4 (qa, ^{1}J(C,H)= 128, C(10) oder 11)). - MS.: 194 (M^+, 29), 138(48), 110(12), 95(13), 81(13), 57(100).

$C_{11}H_{14}O_3$ (194,22) Ber. C 68,02 H 7,27%
Gef. C 68,11 H 7,30%.

3.3 Umsetzung von 59. - 347 mg (14 mmol) 59 (cis/trans= 38:62) wurden in 15 ml Chloroform in Gegenwart von 27 mg (0,07 mmol, 5 mol-%) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 17 Std. auf 100° erhitzt. Filtration durch neutrales Kieselgel und Destillation bei 130-140°/0,02 Torr lieferten 123 mg (42%) (E)-3-Acetoxymethyliden-4,5,6,7-tetrahydro-1-indanon (67). Umkristallisation aus Aether/Hexan ergab farblose Kristalle, Ausbeute 27%, Smp. 97,0-97,3°. - UV.: $\lambda_{max.}$ 287(4,25); $\lambda_{min.}$ 249(3,60).-

IR.: 2940 (H-C), 1765 (Enolacetat), 1690 (α,β-unges. Keton), 1610 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,38 (br.s, 1H, H-C(8)); 3,00 (s, 2H, 2 H-C(2)); 2,6-1,6 (m, 8H, 4 CH_2); 2,21 (s, 3H, CH_3COO). - MS.: 206(13), 192(2), 164(100), 136(8), 108(8), 91(6), 77(6), 43(24).

$C_{12}H_{14}O_3$ (206,23) Ber. C 69,88 H 6,84%
Gef. C 69,63 H 6,79%.

3.4 Umsetzung von 61. - 561 mg (1,5 mmol) 61 (als rac./meso-Gemisch) wurden in Gegenwart von 117 mg (0,3 mmol, 20 mol-%) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 20 ml Chloroform unter Argon 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Durch SC. (Kieselgel, Hexan/Chloroform 1:1) und Destillation bei 160-165°/0,02 Torr wurden 105 mg (18%) 2,6-Diacetoxy-3,4-dimethyl-1,6-diphenylfulven (68) erhalten, das nach Umkristallisation aus Aether/Hexan in hellgelben Kristallen vom Smp. 111,4-112,1° (11%) anfiel. - UV.: $\lambda_{max.}$ 318(3,84), 244(4,18). - IR.: 1763 (Enolacetat), 1712 (C=C, exocyclisch), 1628 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,5-6,9 (m, 10 arom. H); 2,10 und 2,07 (je s, je 3H, CH_3COO-C(2), -C(6)); 1,78 und 1,44 (je s, je 3H, H_3C-C(2), -C(3)). - MS.: 374 (M^+, 5), 332(26), 290(58), 105(100), 77(31), 43(49).

$C_{24}H_{22}O_4$ (374,40) Ber. C 76,98 H 5,92%
Gef. C 76,68 H 6,14%.

3.5. Umsetzung von 63. - Unter den üblichen Bedingungen (s. 2.1) wurden 344 mg (1 mmol) 63 umgesetzt. Das in geringer Ausbeute entstandene Gemisch enthielt 5 Komponenten (anal. DC.), welche nicht näher untersucht wurden. Umlagerungen mit 20 mol-% Katalysator führten zum gleichen Resultat.

3.6. Umsetzung von 69. - 90 mg (0,25 mmol) 69 wurden wie in 2.1 umgesetzt. Im anal. DC. und im GC. wurden geringe Mengen von mehreren Produkten festgestellt, die nicht näher analysiert wurden.

3.7. Umsetzung von 54 unter verschiedenen Bedingungen. - Die Resultate des Lösungsmittel- und Katalysator-Einflusses sind in Tab. 1-3 zusammengefasst. Bei der Umlagerung von meso-54 bildete sich auch rac.-54; entsprechend wurde bei der Umlagerung von reinem rac.-54 neben dem Produkt auch die Bildung von meso-54 beobachtet (Tab. 4). Die Versuche wurden in analytischen Mengen in Bömbchen ausgeführt und die Lösungen vor der Einspritzung im GC. durch Kieselgel filtriert.

Tabelle 1. Umsetzung von 54 in Gegenwart von 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bei 100° in verschiedenen Lösungsmitteln a)b)

Lösungsmittel	Reaktionsdauer (h)	54 (%)	(E)-64 (%)
Chloroform	2	40	29
	6	--	46
	21	--	38
Benzol	2	40	11
	6	14	22
	21	--	25
Hexan	2	90	5
	6	32	23
	21	3	21
THF	2	50	8
	6	28	14
	21	15	20
DMF	2	60	--
	6	18	--
	21	--	--
Diglyme	2	46	4
	6	22	7
	21	--	4

a) 54 wurde als meso/rac.-Gemisch 63:37 eingesetzt. Vorversuche zeigten, dass 100° für die Umsetzung von 54 in $CHCl_3$ die optimale Temp. darstellte.

b) c(54) = 0,017 mol/l; Standard für die GC.-Auswertung: Octadecan.

Tabelle 2. Umsetzung von 54 in Gegenwart von verschiedenen Katalysatoren [a]

Katalysator	Menge (mol-%)	Lösungsmittel	Temp. (°)	Reaktionsdauer (h)	43 (%)	(E)-53 (%)
CuCl	50	CH_3CN	100	16	3	12
CuCl	50	CH_3CN	100	70	-	13
CuCl	20	THF	55	90	38	-
CuCl	20	THF	100	16	42	7
$Fe(CO)_5$	20	Benzol	100	16	-	-
$Mo(CO)_6$	20	Benzol	55	16	63	-
$Mo(CO)_6$	20	Benzol	55	90	52	-
$Co_2(CO)_8$	20	Benzol	55	16	100	-
$Co_2(CO)_8$	20	Benzol	100	16	100	-
$Cr(CO)_6$	20	Benzol	100	2	83	-
$Cr(CO)_6$	20	Benzol	100	16	35	-
$PdCl_2$	10	CH_3CN	55	16	23	-
$PdCl_2$	10	CH_3CN	100	16	3	-
$RhCl(PPh_3)_3$	10	$CHCl_3$	100	4	65	15
$RhCl(PPh_3)_3$	10	$CHCl_3$	100	20	16	39
$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	10	$CHCl_3$	100	16	-	46

a) c(54) = 0,033 mol/l; Standard: Octadecan.

Tabelle 3. Umsetzung von 54 in Gegenwart von verschiedenen Mengen $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in $CHCl_3$ a)

$[Rh(CO)_2Cl]_2$ (mol-%)	Temp. (°)	Reaktionsdauer (h)	54 (%)	E-64 (%)
1	100	4	80	14
		13	75	18
		24	57	22
		96	25	37
1	150	4	52	14
		13	10	22
		24	--	16
		96	--	3
2	100	4	48	21
		8	35	23
		24	9	26
5	100	1	36	31
		2	24	33
		3	15	38
		3,5	5	43
		4	2	43
		4,5	--	44
		5	--	39
		22	--	37
		3,5	5	41 b)
		4	2	42 b)

a) 54 wurde als meso/rac.-Gemisch = 63:37 eingesetzt. c(54) = 0,033 mol/l; Standard für die GC.-Auswertung: Octadecan.

b) Direkte Einspritzung ohne vorherige Filtration durch Kieselgel.

Tabelle 4. Umsetzung von reinem meso-54 und rac.-54 in Gegenwart von 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in Chloroform bei 75° a)

54	Reaktionsdauer (h)	54 b) (%)	(E)-64 (%)
meso	0,5	80	11
	2	62	16
	19	6	38
	67	--	39
rac.	0,5	63	18
	2	44	28
	19	8	40
	67	2	40

a) c(54) = 0,033 mol/l; Standard: Octadecan.

b) Es handelt sich um Gemische aus meso- und rac.-54.

3.8. Umsetzung von cis- und trans-59. - Die Resultate des Katalysator- und Temperatur-Einflusses sind in Tab. 5 und 6 zusammengefasst. Auch bei dieser Umlagerung wurde eine cis/trans-Isomerisierung von reinem cis-59, bzw. eine trans/cis-Isomerisierung von reinem trans-59 beobachtet. Es wurde, wie unter 3.7 angegeben, verfahren.

Tabelle 5. Umsetzung von 59 mit verschiedenen Rh(I)-Katalysatoren in $CHCl_3$ a)

Katalysator	Menge (mol-%)	Temp. (°)	Reaktionsdauer (h)	59 (%)	67 (%)
$[Rh(CO)_2Cl]_2$	10	60	3	25	14
			5	10	17
			9	--	20
			24	--	19
"	10	80	2	14	18
			4	--	23
			9	--	22
"	20	60	1	8	19
			2	--	22
			3	--	19
"	20	80	1	--	17
			2	--	16
			3	--	17
$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	10	100	4	55	15
			8	5	14
			20	--	13
$RhCl(PPh_3)_3$	10	100	4	55	16
			8	--	18
			20	--	17

a) c(59) = 0,033 mol/l; Standard: Eicosan.

Tabelle 6. Umsetzung von 59 mit 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bei verschiedenen Temperaturen in $CHCl_3$ a)

Temp. (°)	Reaktionsdauer (h)	59 (%)	67 (%)
100	2	37	18
	3	14	17
	4	12	20
	5	9	22
	6	6	23
	8	4	23
	20	--	25
	120	--	24
80	2	78	3
	4	41	12
	12	28	16
	20	22	18
	44	17	23
	116	--	23
60	44	25	18
	116	8	20

a) c(59) = 0,033 mol/l; Standard: Eicosan.

Tabelle 7. Umsetzung von reinem cis-59 und trans-59 in Gegenwart von 5 mol-% $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in Chloroform bei 100° a)

Isomer	Reaktionsdauer (h)	59 b) (%)	67 (%)
cis	1	18	15
	2	5	20
	4	--	20
	8	--	20
	22	--	20
trans	1	15	14
	2	7	16
	4	4	18
	8	--	18
	22	--	18

a) c(59) = 0,017 mol/l; Standard: Eicosan.

b) Es handelt sich um Gemische aus cis- und trans-59.

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] a) G.N. Schrauzer, "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", M. Dekker, Inc., New York 1971; b) F.A. Cotton & G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", third edition, Interscience Publishers, New York 1972; c) J. Tsuji, Fortschritte der chemischen Forschung, Topics in Current Chemistry 28, 41 (1972); d) idem, "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes", Springer-Verlag, New York 1975; e) H. Alper, "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Organic Chemistry, vol.33, Academic Press, New York 1976; f) A.P. Kozikowsky & H.F. Wetter, Synthesis 1976, 561 und dort zit. Lit.; g) K.C. Bishop, Chem. Rev. 76, 461 (1976) und dort zit. Lit.; h) K.P.C. Vollhardt, Accounts chem. Res. 10, 1 (1977).

[2] J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young & G. Wilkinson, J.chem.Soc. (A) 1966, 1711.

[3] J.J. Sims, V.K. Honwad & L.H. Selman, Tetrahedron Letters 1969, 87.

[4] K. Ohno & J. Tsuji, J.Amer.chem.Soc. 90, 99 (1968); Synthesis 1969, 157.

[5] H.M. Walborsky & L.E. Allen, J.Amer.chem.Soc. 93, 5465 (1971).

[6] E. Müller & A. Segnitz, Liebigs Ann.Chem. 1973, 1583.

[7] C.K. Brown & G. Wilkinson, J.chem.Soc.(A) 1970, 2753.

[8] J. Schwartz & J.B. Cannon, J.Amer.chem.Soc. 96, 4721 (1974).

[9] A.J. Chalk & J.F. Harrod, J.Amer.chem.Soc. 87, 16 (1965).

[10] L.S. Hegedus, P.M. Kendall, S.M. Lo & J.R. Sheats, J.Amer.chem.Soc. 97, 5448 (1975).

[11] J. Schwartz, D.W. Hart & J.L. Holden, J.Amer.chem.Soc. 94, 9269 (1972).

[12] E. Müller, Synthesis 1974, 761.

[13] K. Sakai & O. Oda, Tetrahedron Letters 1972, 4375.

[14] G. Adames, C. Bibby & R. Grigg, Chem. Commun. 1972, 491; D.C. Lini, K.C. Ramey & W.B. Wise, Chem. Abstr. 72, 12106p (1970) U.S. 3,465,043.

[15] M. Dedieu & Y.-L. Pascal, C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 282, 65 (1976).

[16] R. Grigg, R. Hayes & A. Sweeney, Chem.Commun. 1971, 1248.

[17] A. Bruggink & H. Hogeveen, Tetrahedron Letters 1972, 4961; H. Hogeveen & T.B. Middelkoop, ibid. 1973, 4325.

[18] P.X. Iten & C.H. Eugster, Helv. 61, 1134 (1978).

[19] C. Bibby, R. Grigg & J.N. Grover, Tetrahedron Letters 1975, 1783.

[20] L. Cassar, P.E. Eaton & J. Halpern, J.Amer.chem.Soc. 92, 3515 (1970).

[21] W.G. Dauben, M.G. Buzzolini, C.H. Schallhorn, D.L. Shalen & K.G. Palmer, Tetrahedron Letters 1970, 787.

[22] H.C. Volger & H. Hogeveen, J.Amer.chem.Soc. 91, 218 (1969); 91, 2137 (1969).

[23] P.M. Maitlis & S. McVey, J.Organomet.Chemistry 4, 254 (1965); J.W. Kang, S. McVey & P.M. Maitlis, Canad. J.Chemistry 46, 3189 (1968); S. McVey & P.M. Maitlis, J.Organomet.Chemistry 19, 169 (1969); L.R. Bateman, P.M. Maitlis & L.F. Dahl, J.Amer.chem.Soc. 91, 7292 (1969).

[24] R.S. Dickson & H.P. Kirsch, Austral.J.Chemistry 25, 2535 (1972); 27, 61 (1974); R.S. Dickson & J.H. Johnson, ibid. 29, 2189 (1976).

[25] W. Hoppe et al., Z.Naturforsch. 26b, 305 (1971).

[26] H. Schlossarczyk, W. Sieber, M. Hesse, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 875 (1973).

[27] G. Saucy, R. Marbet, H. Lindlar & O. Isler, Helv. 42, 1945 (1959).

[28] P.D. Landor & S.R. Landor, J.chem.Soc. 1956, 1015.

[29] Pure & Appl.Chemistry 45, 11 (1976).

[30] N.A. Milas, R.J. Brown & O. Phillips, J.Amer.chem.Soc. 70, 2862 (1948).

[31] H.J. Dauben, B. Löken & H.J. Ringold, J.Amer.chem.Soc. 76, 1359 (1954).

[32] F. Mercier & R. Epsztein, Bull.Soc.chim.France 1977, 313.

[33] W. Ried & H.-J. Schmidt, Chem.Ber. 90, 2499 (1957); G.M. Pilling & F. Sondheimer, J.Amer.chem.Soc. 93, 1970 (1971).

[34] F. Wilson & W. McNinch Hyslop, J.chem.Soc. 123, 2612 (1923).

[35] W. Ried & H.-J. Schmidt, Chem.Ber. 90, 2553 (1957).

[36] R. Criegee, E. Höger, G. Huber, P. Kruck, F. Marktscheffel & H. Schellenberger, Liebigs Ann.Chem. 599, 81 (1956).

[37] W. Steglich & G. Höfle, Angew.Chem. 81, 1001 (1969).

[38] L.F. Fieser & M. Fieser, "Natural Products Related to Phenanthrene", Reinhold Publ. Corp., New York 1949, S. 184ff.

[39] G.J. Martin, C. Rabiller & G. Mabon, Tetrahedron Letters 1970, 3131.

[40] D.H. Williams & I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 69.

[41] H.N.A. Al-Jallo & E.S.Waight, J.chem.Soc.(B) 1966, 75.

[42] R. Hollenstein, W. v.Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander, Helv. 56, 847 (1973).

[43] G.E. Maciel, J.W. McIver, N.S. Ostlund & J.A. Pople, J.Amer.chem.Soc. 92, 1 (1970); C. Juan & H.S. Gutowsky, J.chem.Physics 37, 2198 (1962).

[44] K.M. Crecely, R.W. Crecely & J.H. Goldstein, J.mol. Spectrosc. 37, 252 (1971); J.L. Marshall & R. Seiwel, J.magn.Res. 15, 150 (1974); U. Vögeli & W. v.Philipsborn, Org.magn.Res. 7, 617 (1975).

[45] A.W. Douglas, Org.magn.Res. 9, 69 (1977).

[46] U. Vögeli, persönliche Mitteilung 1977.

[47] R.B. Woodward & R. Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. 87, 2511 (1965); iidem, Accounts chem.Res. 1, 17 (1968); iidem Angew.Chem. 81, 797 (1969).

[48] F.D. Mango & J.H. Schachtschneider, J.Amer.chem.Soc. 89, 2484 (1967); F.D. Mango, Advances in Catalysis 20, 291 (1969).

[49] R.B. Davis & P. Hurd, J.Amer.chem.Soc. 77, 3284 (1955).

[50] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).

[51] J.N. Gardner, Canad.J.Chemistry 53, 2157 (1975).

ZWEITER TEIL

Umlagerungen sterisch gehinderter Phenyl-(2'-propinyl)äther und entsprechender 2,5-Cyclohexadienone

A. THEORETISCHER TEIL

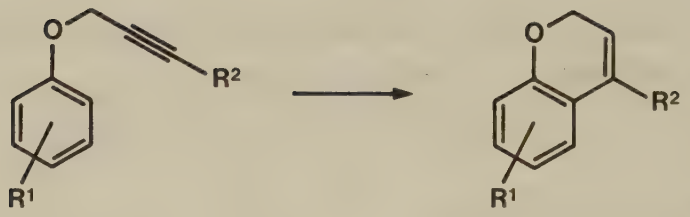
1. Einleitung

1912 entdeckte CLAISEN [1] die thermische Umlagerung vom O-Allyl-acetessigester zum C-Allyl-acetessigester und übertrug diese Reaktion 1913 auf Allylphenyläther [2], die er thermisch zu 2-Allyl-phenolen umlagerte. Erste Versuche im Jahre 1920, die Claisen-Umlagerung auch auf Phenyl-(2'-propinyl)-äther zu übertragen, führten nicht zum Erfolg [3]. Erst 40 Jahre später gelang es OKAJIMA [4], bei Thermolyse-Experimenten mit 2-Naphthyl-(2'-propinyl)äther in geringer Ausbeute eine kristalline, nicht phenolische Substanz zu isolieren, welche die gleiche Summenformel wie der Aether aufwies. Die Struktur des Produkts konnte wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden.

1963 fanden dann IWAI & IDE [5], dass bei der Thermolyse von Phenyl-(2'-propinyl)äthern 1 in N,N-Diäthylanilin bei 220-230° in guten Ausbeuten 2H-Chromene 2 entstehen (Schema 1).

Die Autoren nahmen an, dass die (2'-Propinyl)äther 1 im Gegensatz zu den entsprechenden Allyläthern keine Claisen-Umlagerung erleiden, sondern in neuartiger Weise direkt zu den 2H-Chromenen 2 cyclisieren.

Schema 1



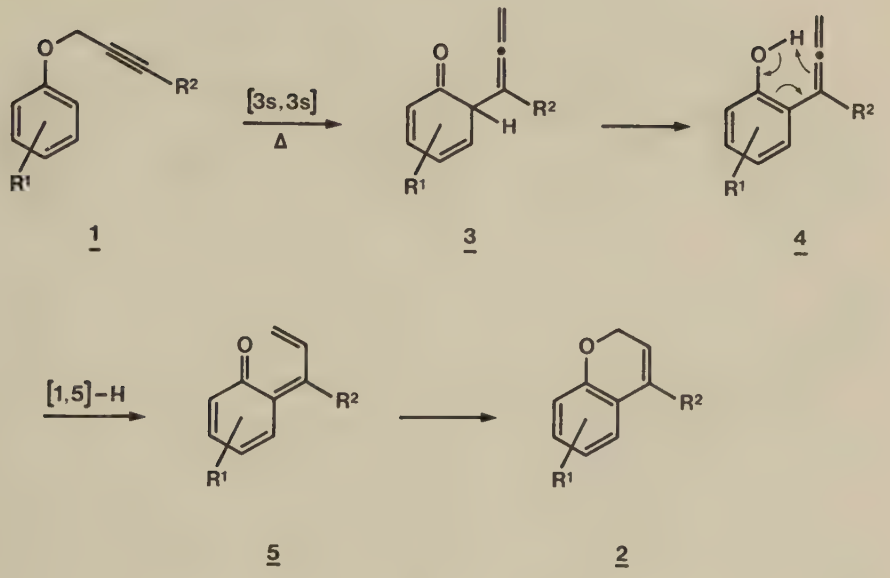
1 2

$R^1 = H, CH_3O, Cl$

$R^2 = H, C_6H_5$

ZSINDELY & SCHMID [6,7] kamen später aufgrund von neuen Experimenten zum Schluss, dass der von IWAI & IDE [5] vorgeschlagene Mechanismus (direkte Cyclisierung) nicht zutreffend ist, und dass es sich in Wirklichkeit um eine Claisen-Umlagerung mit Folgereaktionen handelt, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Umlagerung des 2'-Propinylrestes in die ortho-Position darstellt (Schema 2). Zur Bestätigung des angeführten Mechanismus wurde das bei der Umlagerung von Phenyl-(2'-propinyl)äther (1, $R^1 = R^2 = H$) notwendigerweise durchlaufene 2-Allenylphenol (4, $R^1 = R^2 = H$) auf unabhängigem Wege hergestellt [7]. Bei diesem Phenol tritt schon beim Erhitzen auf 80° via [1,5]-H-Verschiebung die Umlagerung zum 2H-Chromen (2, $R^1 = R^2 = H$) ein (Schema 2).

Schema 2

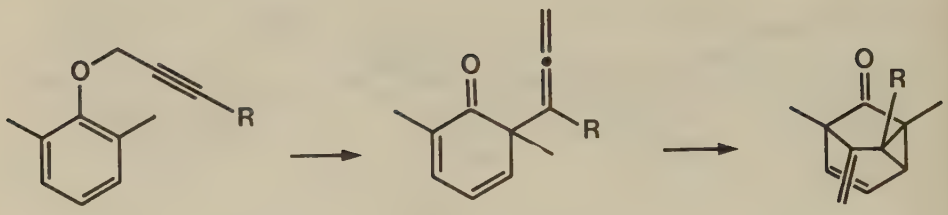


1 3 4

5 2

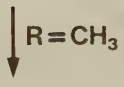
Des weiteren untersuchten die Autoren die Umlagerung von 2,6-disubstituierten Phenyl-(2'-propinyl)äthern des Typs 6, welche nach dem vorgeschlagenen Mechanismus keine 2H-Chromene bilden können. Tatsächlich gehen diese Aether eine Ausweichreaktion ein, indem, wie in Schema 3 angegeben ist, aus den primär entstehenden Allenyldienonen 8 durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion tricyclische Ketone des Typs 10 gebildet werden. Eine weitere Umlagerung des Allenylrestes, nämlich in die para-Position, wird bei Allenyldienonen des Typs 8 in der Regel nicht beobachtet. Erst bei Substitution an C(3') tritt auch eine "para-Claisen-Umlagerung" bei 2,6-disubstituierten Phenyl-(2'-propinyl)äthern ein. So ergibt die Umlagerung von 7 neben dem tricyclischen Keton 11 auch 4-(2'-Butinyl)-2,6-dimethylphenol (12).

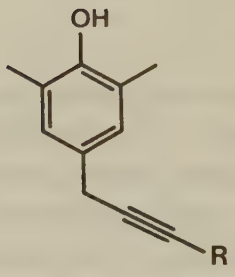
Schema 3



R=H: 6 8 10

$R=CH_3$: 7 9 11

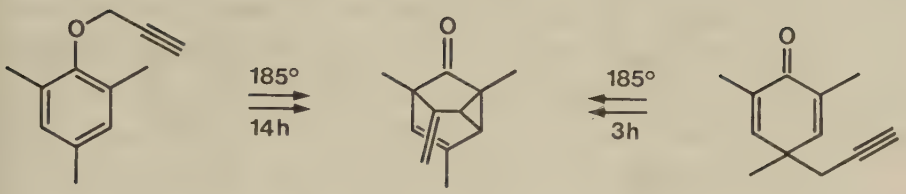




$R=CH_3$: 12

Ferner wurde beobachtet [7], dass der (2'-Propinyl)äther 13 und das entsprechende 2,4,6-Trimethyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (15) beim Erhitzen auf 185° dasselbe tricyclische Keton 14 liefern, wobei 15 die Cope-Umlagerung zum ortho-Allenyldienon 5 - 10mal schneller eingeht als 13 die Claisen-Umlagerung zum selben Zwischenprodukt (Schema 4).

Schema 4



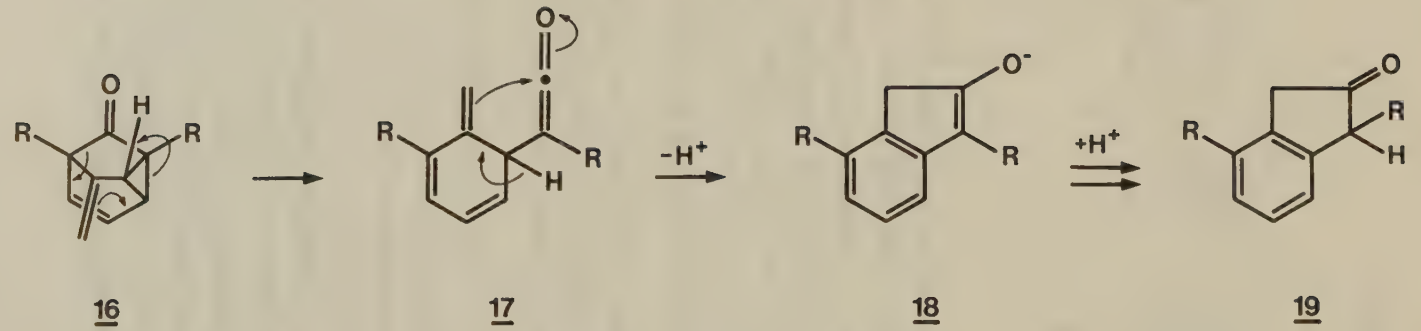
13 14 15

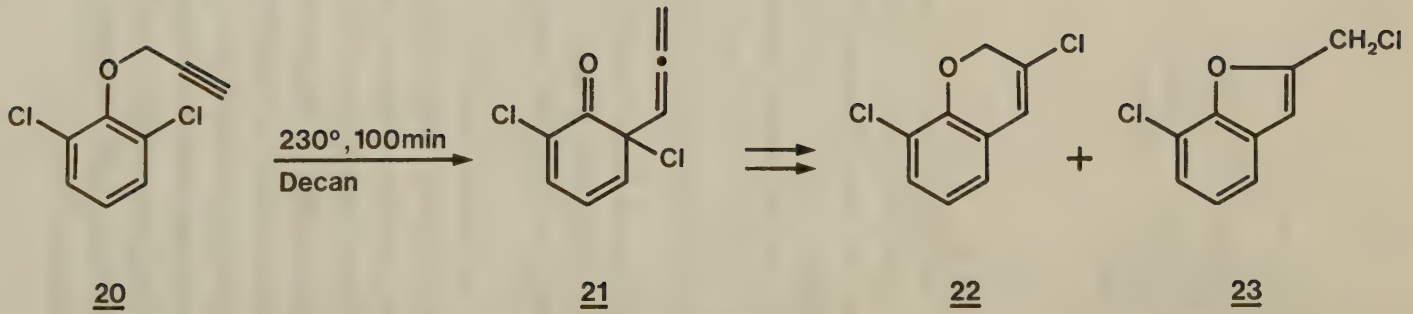
Es sei festgehalten, dass die tricyclischen Ketone 16 im allgemeinen thermisch nicht stabil sind und sich bei etwa 200° in einer langsamen Reaktion in 2-Indanone 19 umlagern (Schema 5) [7]. Ihre Bildung resultiert aus einer homo-elektrocyclischen Ringöffnung [8] der tricyclischen Ketone 16, welche zu den Keten-Semibenzolen 17 führt, die sich dann unter Protonenverschiebung zu den 2-Indanonen 19 cyclisieren.

Im übrigen gehen die tricyclischen Ketone vom Typ 16 noch eine ganze Reihe weiterer Reaktionen ein, auf die im Rahmen dieser Einleitung nicht eingegangen werden kann (vgl. [9]).

Da die Substituenten in Stellung 2 und 6 des Phenylkernes den Gang der Reaktionen steuern, untersuchten SARCEVIC et al. [10] die Umlagerungen von halogensubstituierten Phenyl-(2'-propinyl)äthern. Aus 2,6-Dichlorphenyl-(2'-propinyl)äther (20) entstanden beim Erhitzen auf 230° als Hauptprodukte 3,8-Dichlor-2H-chromen (22) und 7-Chlor-2-chlormethylbenzofuran (23) (Schema 5). Die Bildung dieser Produkte lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass das primär entstehende Allenyldienon 21 in ein Chlor- und ein entsprechendes Phenoxyradikal zerfällt, welche dann zu 22 und 23 weiterreagieren [10].

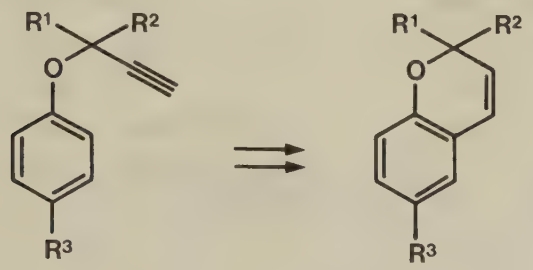
Schema 5


O
H
R
R
16
O
R
R
H
17
-H+
O-
R
R
18
+H+
O
R
R
H
19


O
Cl
Cl
20
230°, 100min
Decan
O
Cl
Cl
21
Cl
O
Cl
22
+
CH2Cl
O
Cl
23

HARFENIST & THOM [11] untersuchten die thermische Umlagerung von Phenyl-(2'-propinyl)äthern 24 zu 2H-Chromenen 25 und erkannten den Einfluss von Methylsubstituenten an C(1') auf die Umlagerungsgeschwindigkeit (Schema 6). Eine Methylgruppe an C(1') bewirkt je nach der Natur des Substituenten an C(4) eine 4 - 10-fache Beschleunigung, zwei Methylgruppen eine 350 - 1400-fache Beschleunigung im Vergleich zum C(1')-unsubstituierten Aether 24.

Schema 6



24 25

$R^1 = H, CH_3$

$R^2 = H, CH_3$

$R^3 = H, CH_3O, NHCOCH_3, NO_2, CN$

1971 studierten KOCH & SCHMID [12] die Umlagerung von Naphtyl-(2'-propinyl)äthern. Dabei gelang es ihnen, bei der thermischen Umlagerung von 1-Methyl-2-naphtyl-(2'-propinyl)-äther (26) das entsprechende Allenyldienon 27 in reiner Form (5%) zu isolieren (Schema 7). Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion dieses Dienons ist aufgrund der aromatischen

Natur des Ringes A offenbar erschwert.[1] Später wurde 27 nach der Umlagerung von 26 in Gegenwart von $AgBF_4$ in Benzol bei 80° in 66% Ausbeute isoliert [12].

Schema 7

26 27

160°, 50 min 5%

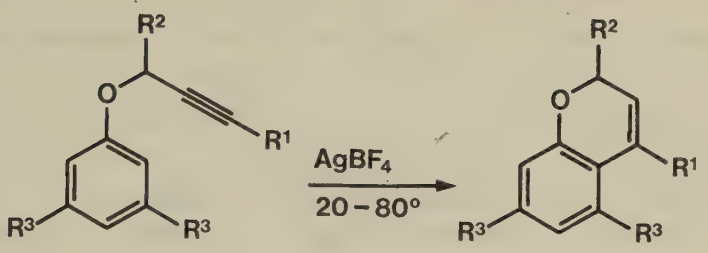
$AgBF_4$, Benzol 66%
80°, 5h

KOCH et al. [13] konnten auch zeigen, dass die thermischen Umlagerungen von Phenyl-(2'-propinyl)äthern in Gegenwart von $AgBF_4$ als Katalysator bei tieferen Temperaturen und viel rascher ablaufen. So fanden sie, dass die Phenyläther mit freien ortho-Stellungen bei der Umlagerung in Chloroform oder Benzol mit $AgBF_4$ bei 20-80° die entsprechenden 2H-Chromene liefern, die bei der rein thermischen Umlagerung dieser Aether erst bei 180-200° entstehen (Schema 8). Eine Ausnahme bildet hierbei der Aether 28, aus dem in Benzol bei 80° zur Hauptsache 2-Methylcumaron (75%) und 2H-Chromen (31; 25%) entstehen.

---

1) Das Hauptprodukt der Umlagerung, nämlich 1-Methyl-6,7-benzindan-2-on, stellt das Folgeprodukt des nicht fassbaren intramolekularen Diels-Alder-Adduktes dar.

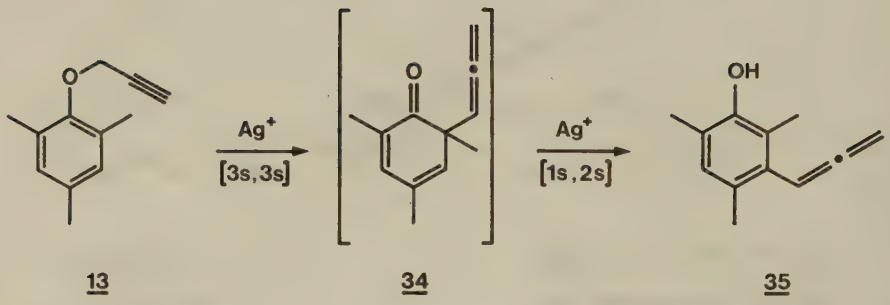
Schema 8



$R^1=R^2=R^3=H$: 28	31 (49%)
$R^2=CH_3, R^1=R^3=H$: 29	32 (27%)
$R^1=R^3=CH_3, R^2=H$: 30	33 (47%)

Es ist bemerkenswert, dass die Umlagerung von Phenyl-(2'-propinyl)äthern mit alkylierten ortho-Stellungen in Gegenwart von $AgBF_4$ in Benzol nicht zu den erwarteten tricyclischen Ketonen des Typs 16, sondern zu substituierten meta-Allenylphenolen führt. So bildet sich z.B. aus 2,4,6-Trimethylphenyl-(2'-propinyl)äther (13) 3-Allenyl-2,4,6-trimethyl-phenol (35) (Schema 9). Der erste Schritt der Reaktion stellt eine durch Ag(I)-Ionen eingeleitete [3s,3s]-Umlagerung dar, die zum Allenyldienon 34 führt, welches im zweiten Schritt wahrscheinlich eine ebenfalls durch Ag(I)-Ionen katalysierte [1s,2s]-Umlagerung zum meta-Allenylphenol 35 erleidet.

Schema 9



13 34 35

Obschon also die Umlagerung von Phenyl-(2'-propinyl)äthern während langer Zeit als nicht durchführbar galt, haben die Erfolge der letzten 15 Jahre gezeigt, dass diese Aether je nach Reaktionsbedingungen (rein thermisch oder katalytisch) zu einer ganzen Reihe verschiedenartiger Produkte umgelagert werden können. Der Einfluss, den Substituenten auf den Gang und die Geschwindigkeit der Reaktion nehmen, scheint dabei von besonderer Bedeutung zu sein.

Aus den zahlreichen bisher gemachten Befunden ergeben sich vier Fragen:

1. Wie verhalten sich Phenyl-(2'-propinyl)äther, die einen oder zwei raumbeanspruchende Substituenten in ortho-Stellung am Phenylkern tragen?
2. Wie reagieren unsymmetrisch 2,6-disubstituierte Phenyl-(2'-propinyl)äther, d.h. zu welcher Seite hin erfolgt die Umlagerung des Propinylrestes?

3. Welchen Einfluss üben Substituenten, insbesondere raumbeanspruchende, in Stellung 2 und 6 am Phenylkern auf die Umlagerungsgeschwindigkeit bzw. die Aktivierungsparameter der Reaktion aus?
4. Weisen (2'-Propinyl)äther und entsprechende para-Dienone [2], die ja dasselbe Umlagerungsprodukt ergeben, Unterschiede in den Umlagerungsgeschwindigkeiten der Claisen- bzw. Cope-Umlagerung auf? Wie lassen sich die Unterschiede deuten?

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch dar, Antwort - wenigstens zum Teil - auf diese Fragen zu geben.

---

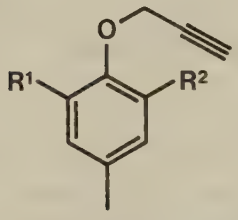
2) 2,5-Cyclohexadien-1-one werden in dieser Arbeit allgemein als para-Dienone und 2,4-Cyclohexadien-1-one entsprechend als ortho-Dienone bezeichnet.

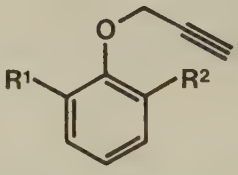
2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. Synthese der Aryläther

Für die Untersuchungen wurden die in Schema 10 zusammengefassten Aryl-(2'propinyl)äther 13, 36 - 43, 46 und Allylaryläther 44, 45 hergestellt.

Schema 10





13 $R^1 = R^2 = CH_3$

36 $R^1 = R^2 = (CH_3)_2CH$

37 $R^1 = R^2 = (CH_3)_3C$

38 $R^1 = (CH_3)_3C$, $R^2 = H$

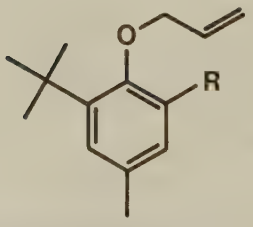
39 $R^1 = (CH_3)_3C$, $R^2 = CH_3$

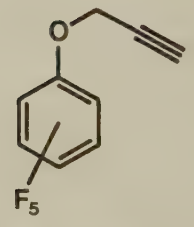
40 $R^1 = R^2 = (CH_3)_2CH$

41 $R^1 = (CH_3)_3C$, $R^2 = CH_3$

42 $R^1 = Cl$, $R^2 = CH_3$

43 $R^1 = R^2 = OCH_3$





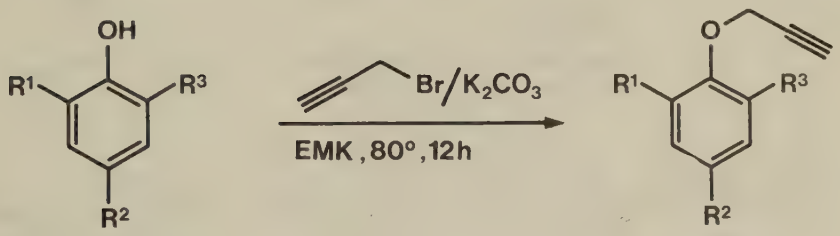
44 R = H

45 $R = (CH_3)_3C$

46

Mit Ausnahme von 37 wurden die Aether des Typs 47 nach einer Vorschrift von IWAI & IDE [5] (vgl. auch [7, 13]) aus den entsprechenden Phenolen durch Reaktion mit 2-Propinylbromid in Gegenwart von Kaliumcarbonat in Aethylmethylketon (EMK) als Lösungsmittel gewonnen (Schema 11; vgl. exper. Teil).

Schema 11



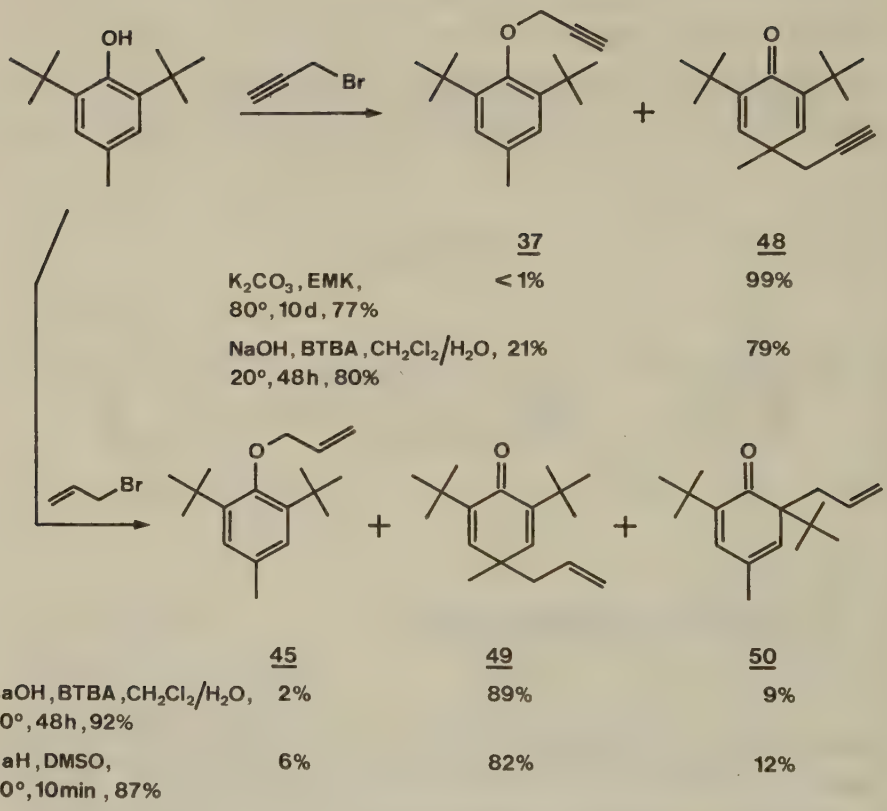
$R^2 = H, CH_3$

$R^1, R^3 = H, CH_3, (CH_3)_2CH, Cl, OCH_3$

47

Unter diesen Bedingungen konnte der sterisch stark gehinderte Aether 37 nicht hergestellt werden (Ausbeute <1%), vielmehr wurde nach 10-tägiger Reaktionsdauer in 77% Ausbeute nur 2,6-Di-(t-butyl)-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (48) erhalten. Es gelang jedoch den (2'-Propinyl)äther 37 in 17% Ausbeute in Anlehnung an eine Vorschrift von McKILLOP et al. [14] für die Methylierung stark gehinderter Phenole durch Alkylierung des entsprechenden Phenols mit 2-Propinylbromid im Zweiphasensystem Wasser/Methylenchlorid in Gegenwart von Benzyl-tributyl-ammoniumchlorid (BTBA) herzustellen. Allerdings entstand auch hier als Hauptprodukt in 63% Ausbeute das para-Dienon 48 (Schema 12).

Schema 12



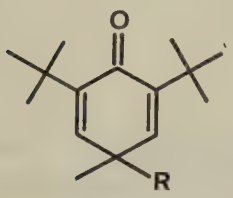
Für die Synthese des entsprechenden Allyläthers 45 war die obengenannte Phasentransferreaktion nicht geeignet, denn der gewünschte Aether 45 entstand bei diesem Verfahren nur in etwa 2% Ausbeute (vgl. Schema 12). Etwas bessere Resultate wurden mit der von MILLER & MARGULIES [15] entwickelten Methode erreicht, bei welcher 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol mit Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid (DMSO) und anschliessend mit Allylbromid bei 20° umgesetzt wird. Bei diesem Verfahren wurden 5% des Aethers 45 neben 71% des para-Dienons 49 und 10% des ortho-Dienons 50 isoliert. Der

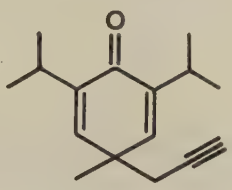
Aether 45 liess sich aus dem Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie rein erhalten.

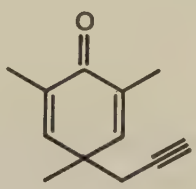
2.2. Synthese der 2,5-Cyclohexadienone

In Schema 13 sind die für die Umlagerungen und kinetischen Messungen hergestellten para-Dienone 15, 48, 49 und 51 aufgeführt.

Schema 13







48 R = C_3H_3

49 R = C_3H_5

51

15

Das para-Dienon 48 entsteht wie schon erwähnt aus 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol unter den üblichen O-Alkylierungsbedingungen anstelle des gewünschten Aethers 37 (vgl. Schema 12).

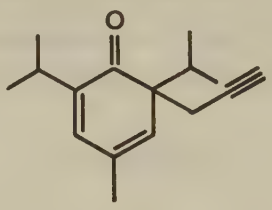
Die Synthese von 49 wurde schon in Abschnitt 2.1 (vgl. auch Schema 12) behandelt.

Zur Herstellung von 51 wurde 2,6-Diisopropyl-4-methylphenol [3] in wässeriger, äthanolischer Kalilauge mit 2-Propinylbromid alkyliert (vgl. [18]). Hierbei entstand zur Hauptsache (55%)

---

3) Das 2,6-Diisopropyl-4-methylphenol wurde aus 2,6-Diisopropylphenol durch Chlormethylierung und anschliessend Reduktion mit $LiAlH_4$ gewonnen (vgl. [16, 17]; exper. Teil).

2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (36), während 51 (und das entsprechende ortho-Dienon 52) nur in jeweils 2% Ausbeute gebildet wurden.



52

Durch Chromatographie an Kieselgel wurden die Dienone vorerst vom (2'-Propinyl)äther 36 und danach durch Chromatographie an Aluminiumoxid voneinander getrennt. Die Strukturen der Dienone können durch ihre ^{1}H-NMR.- und UV.-Spektren eindeutig belegt werden. Im ^{1}H-NMR.-Spektrum [4] liefern die vinylischen Protonen des para-Dienons 51 nur ein s bei 6,50 ppm, jene des ortho-Dienons 52 zwei m im Bereich von 6,7-6,5 (H-C(3)) bzw. 6,0-5,8 ppm (H-C(5)) (vgl. hierzu [19]). Das para-Dienon 51 zeigt im UV.-Spektrum das für diesen Strukturtyp charakteristische Maximum bei 242 nm ($\log\varepsilon$ = 4,08), im ortho-Dienon 52 ist das Maximum wie für alle ortho-Dienone stark bathochrom verschoben und liegt bei 318 nm ($\log\varepsilon$ = 3,62) [20].

Die Herstellung des para-Dienons 15 erfolgte nach Angaben der Literatur [18].

---

4) ^{1}H-NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (=0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, m = Multiplett.

3. Thermische Umlagerungen von Phenyl-(2'-propinyl)äthern und 2,5-Cyclohexadienonen

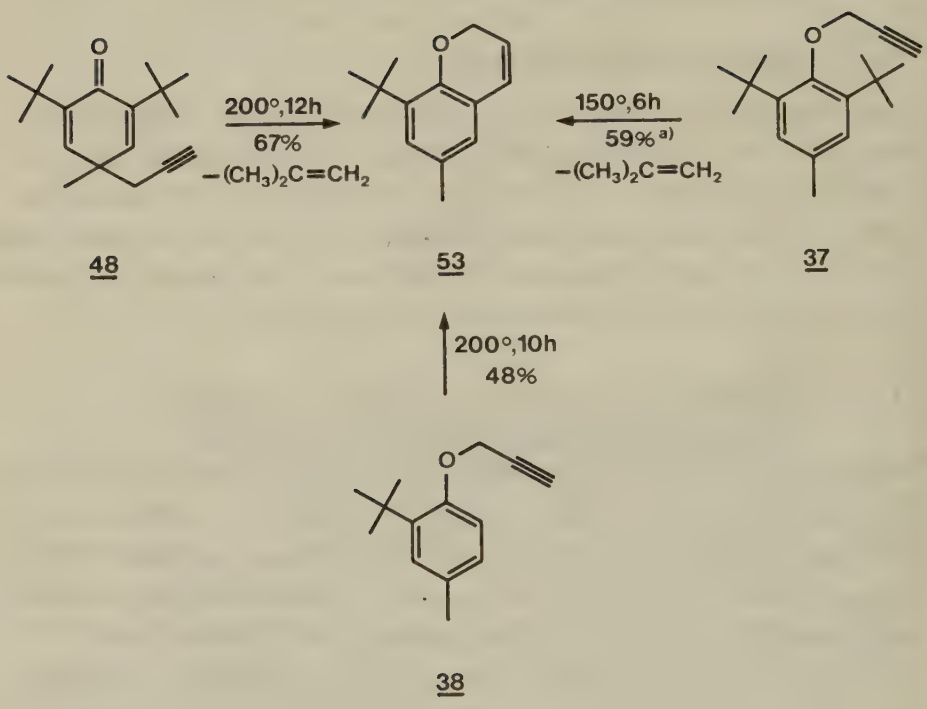
3.1. Präparative Umlagerungen

Die thermischen Umlagerungen erfolgten in der Regel durch Erhitzen der in der 2- bis 5-fachen Gewichtsmenge Decan gelösten Aether bzw. para-Dienone in evakuierten Pyrexbombenrohren. Die Produktgemische wurden durch Säulenchromatographie mit Aether/Pentan-Gemischen aufgetrennt und soweit als möglich noch durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

3.1.1. Umlagerung von 2,6-Di-(t-butyl)-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (48)

Wurde das para-Dienon 48 während 12 Stunden auf 200° erhitzt, so entstand ein einziges Produkt, das im IR.-Spektrum die charakteristische Bande für die C,C-Streckschwingung einer Doppelbindung bei 1640 cm^{-1} aufwies. Elementaranalysen und Massenspektrum waren im Einklang mit der Summenformel $C_{14}H_{18}O$, welche den Verlust von C_4H_8 (Isobutylen) aus dem Reaktanden anzeigt. Das ^{1}H-NMR.-Spektrum zeigte neben einem m bei 7,6-6,6 ppm für zwei aromatische Protonen, zwei d×t bei 6,41 und 5,80 ppm (2 vinylische Protonen), ein d×d bei 4,67 ppm ($O-CH_2$) und je ein s bei 2,18 (aromatische Methylgruppe) und 1,29 ppm (9 aliphatische Protonen). Diese Daten sind nur vereinbar mit der Struktur des 8-t-Butyl-6-methyl-2H-chromens (53) (Schema 14).

Schema 14



48 53 37

38

a) Gas-chromatographisch bestimmt.

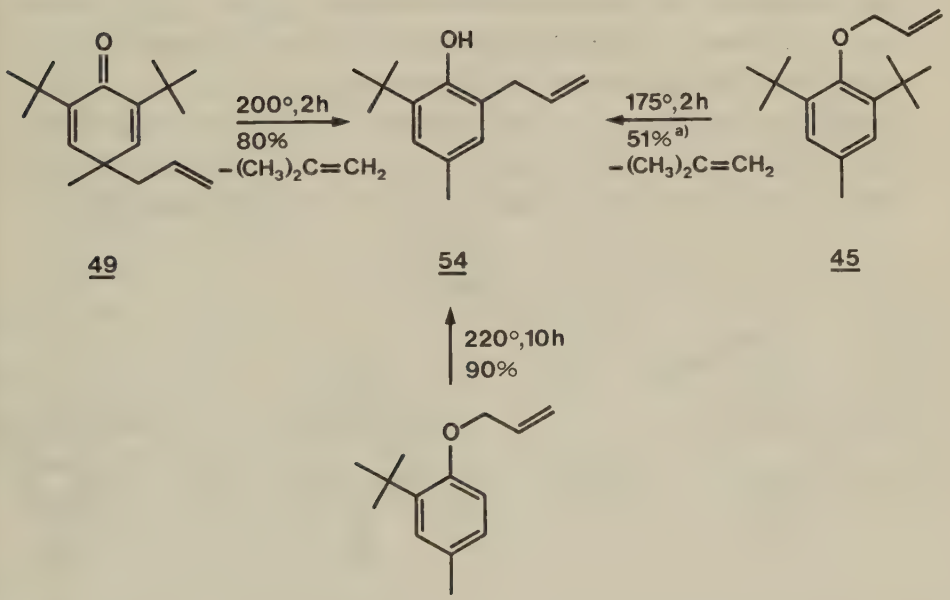
Die Struktur des 2H-Chromens 53 liess sich auch auf chemischem Wege bestätigen, denn es entstand als einziges Produkt bei der thermischen Umlagerung des Aethers 38.

Schliesslich liess sich zeigen, dass sich der 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther 37 schon bei 150° in 59% Ausbeute unter Verlust von Isobutylen ebenfalls in das 2H-Chromen 53 umlagert (Schema 14).

3.1.2. Umlagerung von 4-Allyl-2,6-di(t-butyl)-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (49)

Ein ganz analoges Verhalten wie das voranstehend beschriebene para-(2'-Propinyl)dienon 48 zeigte auch das entsprechende para-Allyldienon 49 (Schema 15). Beim Erhitzen auf 200° lagerte es sich unter Verlust von Isobutylen in 2-Allyl-6-t-butyl-4-methylphenol (54) um, das in 80% Ausbeute isoliert wurde.

Schema 15



49 54 45

44

a) Gas-chromatographisch bestimmt.

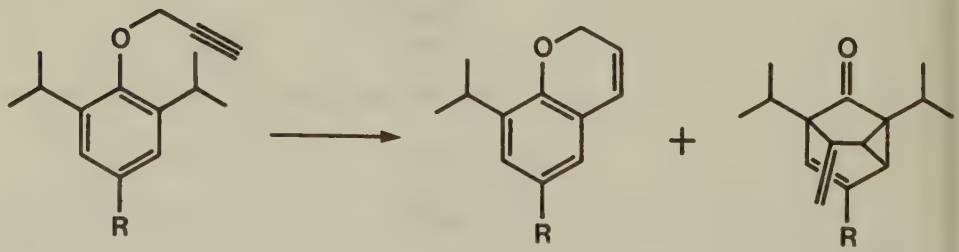
Das Allylphenol 54 wurde auf unabhängigem Wege auch durch Umlagerung von Allyl-2-t-butyl-4-methylphenyläther (44) erhalten (vgl. [20], Schema 15).

Auch in diesem Fall gelangte man in 51% Ausbeute zum Phenol 54 durch Umlagerung des Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methylphenyläthers (45) bei 175°.

3.1.3. Umlagerung von 2,6-Diisopropylphenyl-(2'-propinyl)-äther (40) bzw. 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (36)

Das Ergebnis der Thermolyse der Aether 40 bzw. 36 in Decan ist in Schema 16 wiedergegeben. In diesem Falle werden also neben den entsprechenden 2H-Chromenen 55 und 57 auch die tricyclischen Ketone 56 und 58 gebildet. Dabei beeinflusst die Einführung einer Methylgruppe in die para-Stellung des Aethers 40 (→36) das Produktverhältnis nur geringfügig.[5)]

Schema 16

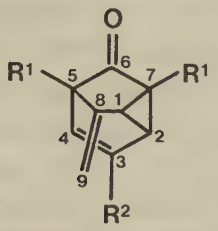


R=H: 40 — 55 (13%) — 56 (38%)

R=CH_3: 36 — 57 (15%) — 58 (62%)

5) Das dem Aether 36 entsprechende para-Dienon 51 wurde nur in analytischem Massstab umgelagert. Aufgrund eines Vergleichs der gas-chromatographischen Retentionszeiten ergab 51 bei 175° 57 (20%) und 58 (56%).

Tabelle 1. Vergleich der ^{1}H-NMR.-Spektren der Tricyclen 10, 14, 56 und 58 a)



10 $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$

14 $R^1 = R^2 = CH_3$

56 $R^1 = (CH_3)_2CH$, $R^2 = H$

58 $R^1 = (CH_3)_2CH$, $R^2 = CH_3$

	H-C(1)	H-C(2)	H- bzw. H_3C-C(3)	H-C(4)	2H-C(9)
10	2,45(d)	2,27(m)	5,90(d×d)	5,45(d×d)	4,77(s); 4,70(s)
56	2,52(d)	2,30(m)	5,96(d×d)	5,80(d×d)	4,92(s); 4,81(s)
14	2,41(d)	2,05(d×d)	1,83(d)	5,11(m)	4,73(s); 4,65(s)
58	2,48(d)	2,08(d×d)	1,83(d)	5,45(m)	4,90(s); 4,76(s)

a) ^{1}H-NMR.-Spektren bei 100 MHz in CCl_4 (10, 14) oder in $CDCl_3$ (56, 58). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS) = 0; Angabe der Multiplizität in Klammern; s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

Die 8-Isopropyl-2H-chromene 55 und 57, die aus 40 und 36 unter Verlust von Propen entstehen müssen, wurden aufgrund ihrer ^{1}H-NMR.-Spektren identifiziert, die für den alicyclischen Teil nahezu identisch mit demjenigen des 2H-Chromens 53 sind. Die Isopropylgruppe an C(8) in 55 bzw. 57 ergibt Signale bei 3,22 bzw. 3,20 (Septuplett) für das Methin-H-Atom und bei 1,21 bzw. 1,20 ppm (d) für die Methylgruppen.

Die Struktur der Tricyclen 56 und 58 wurde durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten, insbesondere jener ihrer ^{1}H-NMR.-Spektren (vgl. Tab. 1) mit denen der bereits bekannten tricyclischen Ketone 10 und 14 abgeleitet [7]. Die Isopropylgruppen an C(5) und C(7) ergeben erwartungsgemäss (diastereotope Lage) für jede einzelne Methylgruppe ein d im Bereich 1,3-0,9 bzw. 1,3-0,8 ppm.

3.1.4. Umlagerung von 2-t-Butyl-6-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (41) und 2-t-Butyl-4,6-dimethylphenyl-(2'-propinyl)äther (39)

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, lagern sich sowohl 2,4,6-Trimethylphenyl-(2'-propinyl)äther (13) als auch 2,4,6-Trimethyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (15) beim Erhitzen auf 185° in dasselbe Produkt, nämlich 8-Methyliden-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.^{2,7}]oct-3-en-6-on (14), um [7] (Schema 4).

Andererseits zeigten die voranstehend beschriebenen Experimente, dass raumbeanspruchende Substituenten wie t-Butyl oder Isopropyl in Stellung 2 und 6 von Phenyl-(2'-propinyl)äthern eine Ausweichreaktion induzieren in dem Sinne, dass der Substituent als entsprechendes Alken ausgestossen wird und das entstehende Allenylphenol 2H-Chromene bildet (vgl. Diskussion).

Es schien also interessant, Phenyl-(2'-propinyl)äther mit Substituenten von verschiedener Raumbeanspruchung in Stellung 2 und 6 der thermischen Umlagerung zu unterwerfen. Zu diesem Zweck wurde die Umlagerung der (2'-Propinyl)äther 39 und 41 untersucht, die ausschliesslich zu den tricyclischen Ketonen 60 und 59 führten (Schema 17). Die Lage der Substituenten in den tricyclischen Ketonen zeigt eindeutig, dass die Umlagerung des 2'-Propinylrestes nur zur methylsubstituierten Stelle des Phenylkernes hin erfolgt. Sie lässt sich aus den ^{1}H-NMR.-Spektren von 59 und 60 ableiten. In den beiden vergleichbaren Tricyclen 10 und 14 erscheint die Methylgruppe an C(5) bei 1,12 bzw. 1,07 ppm und jene an C(7) in beiden Verbindungen bei 1,27 ppm [7]. Für die beiden Tricyclen 59 und 60 wurde für die Methylgruppe eine chemische Verschiebung von 1,26 ppm beobachtet, was nur mit den angegebenen Strukturen im Einklang steht.[6)]

Schema 17

R = H: 41	185°, 4h	59 (50%)
R = CH_3: 39	200°, 1h	60 (55%)

6) Es ist auffallend, dass in den ^{1}H-NMR.-Spektren von 59 und 60 die t-Butylgruppe als breites s erscheint. Möglicherweise zeigt dies eine behinderte Rotation der t-Butylgruppe an.

Im übrigen ist anzunehmen, dass eine Umlagerung des 2'-Propinylrestes zur t-Butyl-Seite hin wahrscheinlich zu einer Abspaltung des t-Butylrestes geführt hätte. Die Bildung des entsprechenden 2H-Chromens wurde aber nicht beobachtet.

3.1.5. Umlagerung von 2-Chlor-6-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (42)

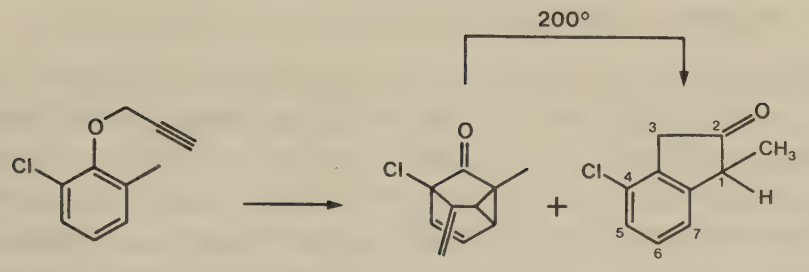
2,6-Dichlorphenyl-(2'-propinyl)äther (20) lagert sich, wie bereits erwähnt (Schema 5; [10]), bei 230° unter radikalischer Wanderung eines Chloratoms zur Hauptsache in 3,8-Dichlor-2H-chromen (22) und 7-Chlor-2-chlormethylbenzofuran (23) um. Es stellte sich nun die Frage, wie sich der (2'-Propinyl)äther 42 mit einem Chlor- und einem Methylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen beim Erhitzen verhalten würde. Die Ergebnisse von zwei Thermolysen sind in Schema 18 wiedergegeben. Wie ersichtlich ist, verläuft die thermische Umlagerung nicht in guter Ausbeute. Als Reaktionsprodukte liessen sich das tricyclische Keton 61 und das 2-Indanonderivat 62 isolieren. Aus separaten Versuchen ging eindeutig hervor, dass 62 ein thermisches Folgeprodukt des tricyclischen Ketons 61 darstellt.

Die Strukturzuordnung von 61 ergibt sich aus seinem ^{1}H-NMR.-Spektrum. Im besonderen kann die Lage des Dreirings wiederum aufgrund der chemischen Verschiebung der Methylgruppe festgelegt werden. Sie erscheint als s bei 1,32 ppm, was nur mit ihrer Stellung am Dreiring vereinbar ist.[7] Aus Molekülmodellen lässt sich herleiten, dass sich im Tricyclus 61 das Chloratom an C(5) in der Nähe der π-Knotenebene der Carbonylgruppe befinden muss. Für eine solche Situation erwartet man

---

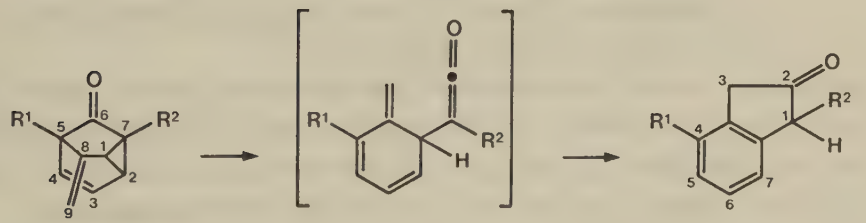
7) Wie erwähnt, erscheint die Methylgruppe an C(7) im Tricyclus 59 bei 1,26 ppm.

Schema 18



42 → 61 + 62

	61	62
200°, 1h, 40%	14%	8%
200°, 8h, 100%	0%	34%



$R^1 = Cl, R^2 = CH_3$: 61

$R^1 = CH_3, R^2 = Cl$: 61a

62

62a

für die C,O-Streckschwingung im IR.-Spektrum im Vergleich zum methylsubstituierten Keton 10 eine Verschiebung nach grösseren Wellenzahlen, aber keine nennenswerte Beeinflussung der n-π*-Absorption im UV.-Spektrum (vgl. [21]). Dies wird auch beobachtet: während im analogen 5,7-dimethylsubstituierten tricyclischen Keton 10 die C,O-Streckschwingung

bei 1745 cm^{-1} und die n-π*-Absorption bei 304-306 nm (ε = 240) auftreten [7], findet man für 61 Werte von 1760 cm^{-1} bzw. 302 nm (ε = 280).

Als weiterer Strukturhinweis für das tricyclische Keton kann seine Umlagerung in das 2-Indanon 62 angesehen werden, welches die Methylgruppe an C(1) trägt, was sich im ^{1}H-NMR.-Spektrum zu erkennen gibt (1,34 ppm, d, ^3J = 7 Hz). Bei Vorliegen des isomeren Tricyclus 61a wäre mit dem Auftreten des isomeren 1-Chlor-4-methyl-2-indanons 62a zu rechnen gewesen, welches die Methylgruppe am Phenylkern trägt (Schema 18).

3.1.6. Umlagerungsversuche mit 2,6-Dimethoxyphenyl-(2'-propinyl)äther (43) und 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl-(2'-propinyl)äther (46)

Ergänzend zu den voranstehend beschriebenen Experimenten sei angeführt, dass weder die Umlagerung des 2,6-dimethoxysubstituierten Aethers 43 noch des pentafluorsubstituierten Aethers 46 (vgl. Schema 11) gelang. Bei langen Erhitzungszeiten konnte durch gas-chromatographische Analyse nur die Abnahme der Aetherkonzentration, ohne dass definierte Produkte in signifikanten Mengen nachweisbar waren, festgestellt werden. Es sei erwähnt, dass sich die 43 und 46 entsprechenden Allyläther thermisch umlagern lassen. So entsteht aus Allyl-2,6-dimethoxyphenyläther beim Erhitzen auf 240° in 91% Ausbeute 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol [22, 23]. Allyl-2,3,4,5,6-pentafluorphenyläther liefert beim Erhitzen auf 365° in 32% Ausbeute 4-Allyl-2,3,4,5,6-pentafluor-2,5-cyclohexadien-1-on [24].

3.2. Kinetik der Umlagerung der 2,4,6-Trialkylphenyl-(2'-propinyl)äther und der entsprechenden 2,4,6-Trialkyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-one

Die einzelnen Verbindungen wurden in ca. 0,01 M Decanlösung in Gegenwart eines Standards in Pyrexbömbchen bei drei verschiedenen Temperaturen umgelagert. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde aus der Beziehung für eine Reaktion 1. Ordnung $k = \ln (A_0/A_1) \cdot t^{-1}$ aus der gas-chromatographisch bestimmten Abnahme der Aether- bzw. Dienon-Konzentration errechnet (Einzelheiten vgl. exper. Teil). Die Ergebnisse sind in den Tab. 2 und 3 zusammengefasst.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der 2,4,6-Trialkylphenyläther in Decan

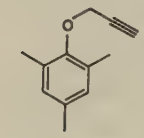
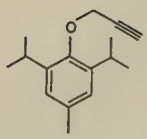
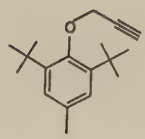
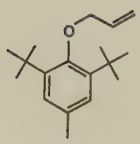
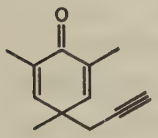
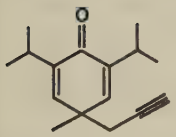
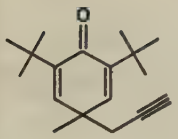
Verbindung	Temp. (°C)	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})
 13	155,1	0,82 ± 0,05
	179,8	6,7 ± 0,5
	195,0	21,8 ± 0,3
 36	140,2	0,57 ± 0,01
	159,9	3,76 ± 0,03
	174,5	13,7 ± 0,1
 37	119,8	0,64 ± 0,01
	135,2	3,10 ± 0,02
	149,9	12,4 ± 0,2
 45	135,4	0,67 ± 0,02
	165,0	10,5 ± 0,2
	175,1	26,3 ± 0,8

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der 2,6-Dialkyl-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-one in Decan

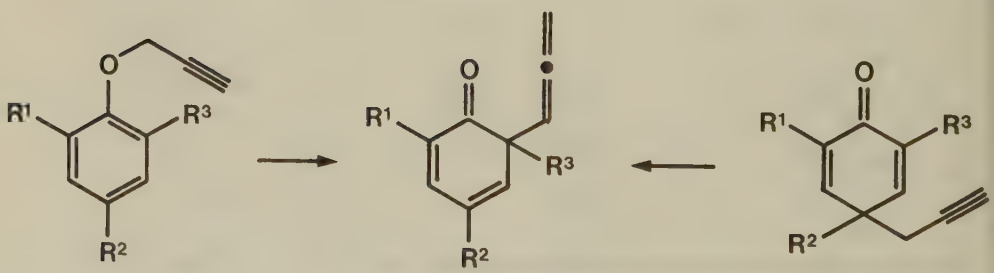
Verbindung	Temp. (°C)	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})
 15	145,1	1,52 ± 0,03
	160,1	6,08 ± 0,03
	175,1	21,9 ± 0,2
 51	140,1	0,73 ± 0,01
	159,4	4,5 ± 0,1
	174,9	16,6 ± 0,4
 48	160,1	1,11 ± 0,02
	175,1	4,1 ± 0,1
	189,9	14,4 ± 0,2

4. Diskussion

4.1. Bildung der Umlagerungsprodukte

Die in Abschnitt 3 beschriebenen Umlagerungen können jeweils durch eine Sequenz von pericyclischen Reaktionen gedeutet werden. Phenyl-(2'-propinyl)äther vom allgemeinen Typ 47 verhalten sich analog wie Allylphenyläther (vgl. [25]) und erleiden beim Erhitzen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion eine aromatische [3,3]-sigmatropische Umlagerung unter Bildung von 6-Allenyl-2,4-cyclohexadien-1-onen des Typs 63 (Schema 19). Dieselben ortho-Dienone 63 werden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion auch gebildet, wenn die entsprechenden 4-(2'-Propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-one des Typs 64 erhitzt werden.

Schema 19



47 63 64

Die ortho-Dienone 63 können je nach Natur des Restes R^3 in Stellung 6 auf verschiedene Arten weiterreagieren:

1. Ist R^3 ein H-Atom, so tritt rasche Enolisierung zu den 2-Allenylphenolen 66 ein (Schema 20), die unter den Reaktionsbedingungen zu 2H-Chromenen 67 weiterreagieren (vgl. Einleitung und die Umwandlungen 38 → 53; Schema 14).

2. Stellt R^3 einen Alkylrest mit β-H-Atomen dar (vgl. 68; Schema 20) [8], so kann im Sinne einer Retro-En-Reaktion (vgl. [26]) die Abspaltung des 6-ständigen Alkylrestes als korrespondierendes Alken erfolgen, wobei ebenfalls direkt 2-Allenylphenole des Typs 66 gebildet werden, die in die 2H-Chromene des Typs 67 übergehen (Schema 20). Beispiele hierfür sind die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Umlagerungen der Aether 36, 37 und 40 zu den 2H-Chromenen 57, 53 bzw. 55.

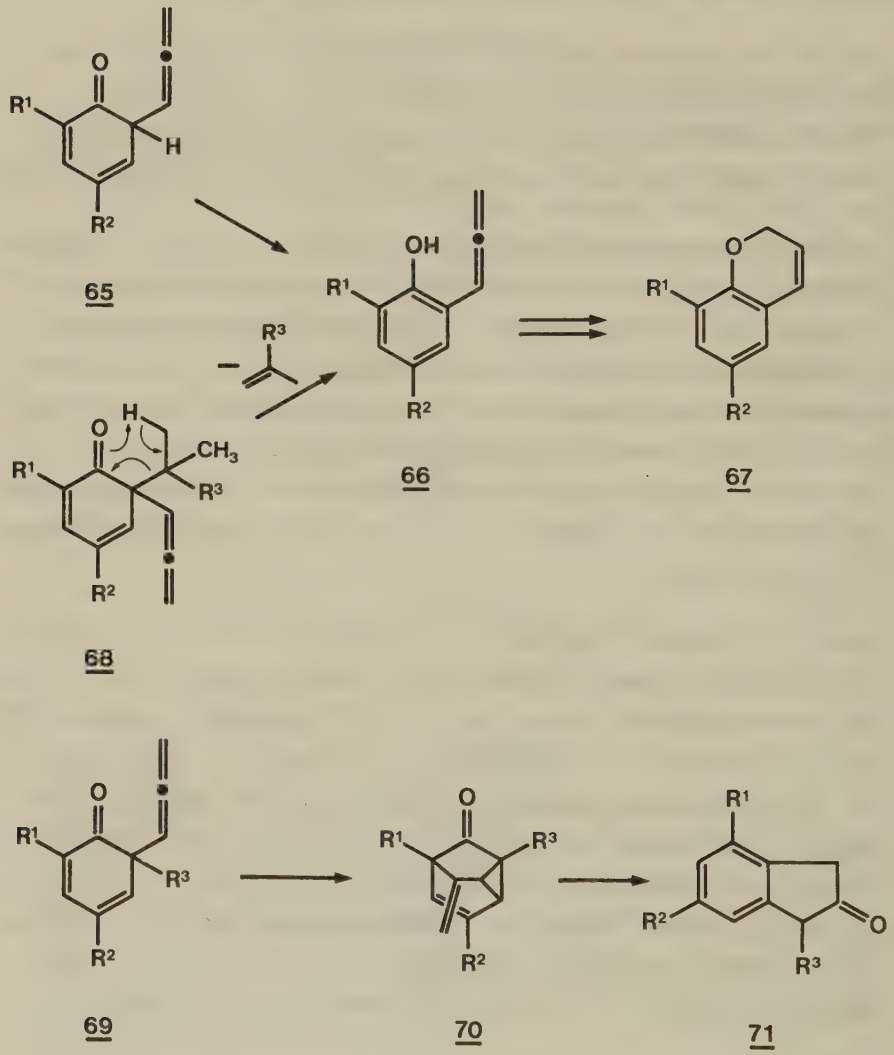
3. Stellt R^3 einen Alkylrest ≠ t-Butylrest [9] dar, so werden durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion vor allem die tricyclischen Ketone des Typs 70 gebildet (Schema 20), für die generell die Möglichkeit offensteht, sich unter den Reaktionsbedingungen in 2-Indanone des Typs 71 umzulagern. Beispiele für die Bildung tricyclischer Ketone geben die thermischen Umlagerungen der Aether 36, 39, 40, 41 und 42, wobei unter den Umlagerungsbedingungen nur das tricyclische Keton 61 (≡70 mit R^1= Cl, R^2= H, R^3= CH_3) weiterreagiert. Die aus den Aethern 36, 39, 40 und 41

---

8) In den hier untersuchten Fällen ist R^3= R^1.

9) Wahrscheinlich werden alle Reste des Typs $-C(CH_2R)_3$ ausschliesslich die Retro-En-Reaktion gemäss Punkt 2) eingehen.

Schema 20


O
R1
H
R2
65
OH
R1
R2
66
R3
O
R1
R2
67
O
H
CH3
R1
R3
R2
68
O
R1
R3
R2
69
O
R1
R3
R2
70
R1
R2
O
R3
71

entstehenden tricyclischen Ketone 58, 60, 56 und 59 wurden auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu 2-Indanonen nicht untersucht.

Ad 1): Wie schon IWAI & IDE [5] fanden, ergeben Phenyl-(2'-propinyl)äther des Typs 47 mit nur einem ortho-Substituenten (R^1 = CH_3O, Cl; R^2= R^3= H) ausschliesslich die entsprechenden 2H-Chromene des Typs 67 (R^1= CH_3O, Cl; R^2= H; vgl. Schema 1). Damit verhalten sich diese Phenyl-(2'-propinyl)-äther gleich wie die entsprechenden Allylphenyläther, bei denen die Umlagerung des Allylrestes ebenfalls nur in die "freie" ortho-Position erfolgt [1, 27]. Wie die thermische Umlagerung des (2'-Propinyl)äthers 38 (≡47 mit R^1= t-Butyl, R^2= CH_3, R^3= H) zeigt, lenkt auch eine t-Butylgruppe die Umlagerung des Propinylrestes in die "unbesetzte" ortho-Position, so dass ausschliesslich die Bildung des 2H-Chromens 53 (≡67 mit R^1= t-Butyl, R^2= CH_3) eintritt. Bei einer Umlagerung des Propinylrestes zur Seite der t-Butylgruppe hin, wäre mit der Abspaltung des t-Butylrestes und Bildung des 2H-Chromens 67 (R^1= H, R^2= CH_3) zu rechnen gewesen. [10]

Wie die thermischen Umlagerungen der 2,6-disubstituierten Phenyl-(2'-propinyl)äther 39 (≡47 mit R^1= t-Butyl, R^2= R^3= CH_3), 41 (≡47 mit R^1= t-Butyl, R^2= H, R^3= CH_3) und 42

---

10) Ein Vergleich mit der thermischen Umlagerung von Allyl-2-t-butylphenyläther ist schwierig, da für die Umlagerung dieses Aethers widersprüchliche Resultate vorliegen. Nach MARVEL et al. [28] ergibt dieser Aether bei der Umlagerung bei 200° in Substanz oder in N,N-Diäthylanilinlösung das entsprechende 2- und 4-allylierte Phenol im Verhältnis 15:1. Nach SCHMID et al.[20] wird bei Umlagerung in N,N-Diäthylanilin nur das 2-allylierte Phenol gebildet.

(≡47 mit R^1= Cl, R^2= H, R^3= CH_3) zeigen, übt auch in diesen Aethern der t-Butyl- bzw. Chlorsubstituent eine eindeutig dirigierende Wirkung aus, indem ausschliesslich die Umlagerung zur methylsubstituierten Position hin erfolgt. Dies ergibt sich aus der ausschliesslichen Bildung der tricyclischen Ketone 60 (≡70 mit R^1= t-Butyl, R^2= R^3= CH_3), 59 (≡70 mit R^1= t-Butyl, R^2= H, R^3= CH_3) und 61 (≡70 mit R^1= Cl, R^2= H, R^3= CH_3). Anderenfalls wäre bei den Aethern 39, 41 und 42 mit der Abspaltung des t-Butylrestes bzw. mit der Wanderung des Chloratoms und Bildung der entsprechenden 2H-Chromene zu rechnen gewesen.

Ad 2): Der Verlust von Alkylresten bei der thermischen Umlagerung von alkylsubstituierten Allylphenyl- bzw. Phenyl-(2'-propinyl)äthern wurde bisher noch nicht beobachtet. [11] Wie die Umlagerung des (2'-Propinyl)äthers 37 bzw. des Allyläthers 45 zeigt, tritt er bei t-Butylresten in den ortho-Positionen als einzige Reaktion ein, während er bei den Isopropylgruppen tragenden (2'-Propinyl)äthern 36 und 40 nur noch als Nebenreaktion beobachtet wird. [12] Der Mechanismus der Alkenabspaltung wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Abspaltung im Sinne einer

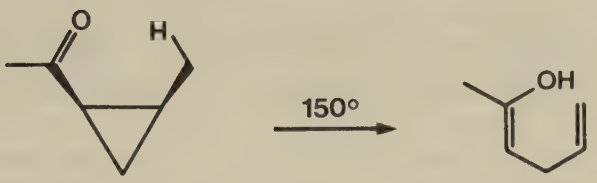
---

11) Allerdings hatte schon CLAISEN [2, 29] beobachtet, dass Hydroxycarbonyl- und Formylreste in Stellung 2 oder 4 von Allylphenyläthern bei der thermischen Umlagerung als CO_2 bzw. CO abgespalten werden. Nach Beobachtungen von HAHN & WASSMUTH [23] werden offenbar auch Carboxylatreste bei der Claisen-Umlagerung ausserordentlich leicht abgespalten.

12) Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass Phenyl-(2'-propinyl)äther mit Aethylgruppen in den beiden ortho-Positionen die Abspaltung eines Aethylrestes unter Bildung von Aethylen kaum noch eingehen werden.

Retro-En-Reaktion (vgl. Schema 20) erfolgt. Die treibende Kraft dieser Reaktion stellt in den vorliegenden Fällen sicher die Aromatisierung zum entsprechenden Allenylphenol 66 bzw. Allylphenol 54 dar. Thermische Retro-En-Reaktionen unter Beteiligung einer Oxogruppe wurden bisher nur bei Drei- und Vierringverbindungen beobachtet [13], bei welchen

Schema 21



72 73

74 75

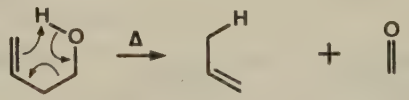
13) Photochemisch oder massenspektrometrisch treten diese Reaktionen sehr leicht ein und sind als NORRISH-Typ II-Reaktion [30] bzw. McLAFFERTY-Umlagerung [31] bekannt.

die treibende Kraft der Reaktion die Aufhebung der Ringspannung darstellt. Zwei Beispiele für diesen Reaktionstyp sind in Schema 21 angegeben [14].

Man sieht, dass nur die Reaktion der Dreiringverbindung 72 etwa im gleichen Temperaturbereich erfolgt wie die Umlagerung der t-butylsubstituierten Aether 37 und 45. Da bei der Umlagerung dieser Aether der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung der entsprechenden ortho-Dienone ist [15] und für diese Aktivierungsenergien (E_A) von 136 bzw. 140 kJ mol^{-1} gemessen wurden (vgl. Tab. 4), müssen die Aktivierungsenergien für die Abspaltung des t-Butylrestes als Isobutylen in der Retro-En-Reaktion weniger als 140 kJ mol^{-1} betragen.

---

14) Besser bekannt sind Retro-En-Reaktionen in den "inversen" Systemen, d.h. bei γ,δ-ungesättigten Alkoholen, die bei Temperaturen >300° nach dem Modus:



in Alken und Oxoverbindung zerfallen (vgl. [26]).

15) Würde bei den Aethern 37 und 45 die Retro-En-Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellen, so sollten sich beide Aether - unter der Voraussetzung, dass die Retro-Claisen-Umlagerung (ortho-Dienon → Aether) keine Rolle spielt - etwa gleich rasch umlagern. Dies ist aber nicht der Fall. Eine exakte Aussage über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionsfolge liesse sich allerdings nur durch Austausch der t-Butylgruppen durch Nonadeuterio-t-butylgruppen machen, denn in einem solchen Aether sollte die Claisen-Umlagerung nur durch einen kleinen γ-sekundären H/D-Isotopeneffekt [34] beeinflusst werden. Wäre die Retro-En-Reaktion im gebildeten ortho-Dienon der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion, sollte ein grosser primärer H/D-Isotopeneffekt auftreten.

Ad 3): Die Versuche mit den Phenyl-(2'-propinyl)äthern 39, 41 und 42 zeigen, dass auch unsymmetrisch 2,6-disubstituierte Aether tricyclische Ketone bilden können, wobei, wie schon erwähnt, der t-Butyl- bzw. Chlorsubstituent die Umlagerung des 2'-Propinylrestes zur methylsubstituierten Position dirigiert.

4.2. Beeinflussung der Aktivierungsparameter durch sterische Faktoren

Die thermische Claisen-Umlagerung von einfachen Allylphenyläthern und Phenyl-(2'-propinyl)äthern erfordert in der Regel Temperaturen >170°C (vgl. [25, 35]), wobei für den Allylphenyläther selbst in Carbitol [16] bzw. Diphenyläther Aktivierungsenergien (E_A) von 135 [36] bzw. 132 kJ mol^{-1} [37] und Aktivierungsentropien ($\Delta S^*_{180°C}$) von -48 bzw. -50 J $K^{-1}mol^{-1}$ gemessen wurden. Ganz ähnliche Werte findet man für die Umlagerung des Phenyl-(2'-propinyl)äthers in 1,2-Dichlorbenzol für die ein E_A-Wert von 131 kJ mol^{-1} und ein $\Delta S^*_{190°C}$-Wert von -70 J $K^{-1}mol^{-1}$ angegeben wird [11]. Im Falle der Allylverbindungen ändert sich die Situation nur wenig, wenn man in den Phenylkern Methylsubstituenten in die Positionen 2 und 6 einführt, denn für diesen Aether wird ein E_A-Wert von 130 kJ mol^{-1} und $\Delta S^*_{170°C}$-Wert von -44 J $K^{-1}mol^{-1}$ gefunden [38]. Wie die in Tab. 4 für die Umlagerung des 2,4,6-Trimethylphenyl-(2'-propinyl)äthers (13) angegebenen Reaktionsparameter zeigen, wird auch für den Propinylfall mit Methylgruppen in Stellung 2 und 6 nur eine geringe Beeinflussung festgestellt. Wie die Werte für die Aether 36 und 37 mit Isopropyl- bzw. t-Butylgruppen in Stellung 2 und 6 zeigen,

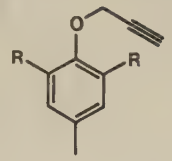
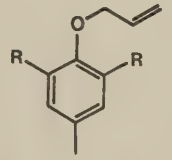
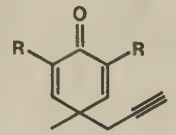
---

16) Carbitol = $EtOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$.

Tabelle 4. Zusammenfassung der Reaktionsgrössen der thermischen Umlagerungen der Aether und para-Dienone in Decan

Verbindung	Temperatur-bereich (°C)	log A	E_A (kJ mol^{-1})	$\Delta H^*_{25°C}$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^*_{170°C}$ (J $K^{-1} mol^{-1}$)
13	155 - 195	11,65 ± 0,01	137,1 ± 0,1	134,6 ± 0,1	-33,5 ± 0,2
36	140 - 175	12,78 ± 0,01	142,5 ± 0,1	140,0 ± 0,1	-11,8 ± 0,3
37	120 - 150	12,88 ± 0,03	135,8 ± 0,3	133,3 ± 0,3	- 9,9 ± 0,7
45	135 - 175	12,8 ± 0,2	140 ± 2	138 ± 2	-12 ± 4
15	145 - 175	12,5 ± 0,06	138,5 ± 0,5	136,0 ± 0,5	-17,2 ± 1,2
51	140 - 175	12,4 ± 0,2	138,3 ± 1,2	135,8 ± 1,2	-19,8 ± 2,9
48	160 - 190	12,3 ± 0,2	143 ± 2	141 ± 2	-20,5 ± 3,6

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Umlagerungen bei 170,0°C

Verbindung		$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	k_{rel} (s^{-1})
	R = CH_3 = 13	3,1 ± 0,3	1,0
	R = $(CH_3)_2CH$ = 36	9,7 ± 0,1	3,1
	R = $(CH_3)_3C$ = 37	75,0 ± 0,6	24,2
	R = $(CH_3)_3$ = 45	18,7 ± 0,5	6,0
	R = CH_3 = 15	15,0 ± 0,2	4,8
	R = $(CH_3)_2CH$ = 51	11,6 ± 0,1	3,7
	R = $(CH_3)_3C$ = 48	3,0 ± 0,1	1,0

üben diese Substituenten einen deutlichen Einfluss auf die Aktivierungsentropie ΔS^* aus, die im Vergleich zum Aether 13 und vor allem zum Phenyl-(2'-propinyl)äther selbst wesentlich positiver werden, während die Aktivierungsenergien (E_A) bzw. die Aktivierungsenthalpien (ΔH^*) nur geringfügig beeinflusst werden. Wie Betrachtungen an DREIDING-Modellen zeigen, kann der Propinylrest im Aether 37 wie auch der Allylrest im Aether 45 wegen seiner "Einklemmung" zwischen den beiden raumbeanspruchenden t-Butylgruppen in Stellung 2 und 6 nur noch zwei Lagen im Raum mit geringen Wechselwirkungen mit den t-Butylgruppen einnehmen, nämlich jene mit antiperiplanarer (ap) Lage in Bezug auf die C(1)-O-Bindung und jene mit synperiplanarer (sp) Lage (Schema 22). Die letztere Konformation kommt aber dem Uebergangszustand der Claisen-Umlagerung sehr nahe, so dass nur mit einer geringen Differenz in den Entropien des Ausgangs- und Uebergangszustandes zu rechnen ist. Dies wird auch beobachtet, d.h. die grössere Reaktionsgeschwindigkeit der Aether 36, 37 und 45 ist im wesentlichen auf einen Entropieeffekt zurückzuführen.

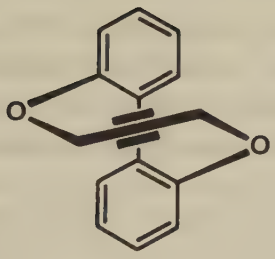
Schema 22

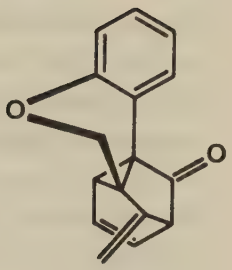
sp - Form

ap - Form

R = $-C\equiv CH$, $-CH=CH_2$

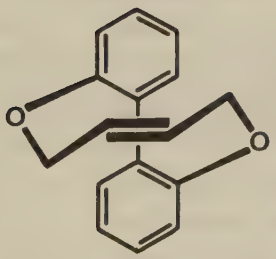
Schema 23

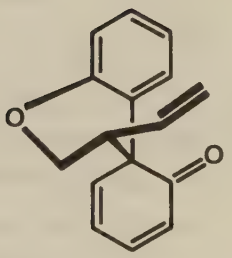




76 **77**

$\Delta H^{*}_{25\,^{\circ}C}$ = 125 ± 4 kJ mol^{-1} $\Delta S^{*}_{170\,^{\circ}C}$ = -24 ± 10 J $K^{-1}mol^{-1}$





78 **79**

$\Delta H^{*}_{25\,^{\circ}C}$ = 102 ± 2 kJ mol^{-1} $\Delta S^{*}_{170\,^{\circ}C}$ = -28 ± 6 J $K^{-1}mol^{-1}$

Diese Aussage wird durch die Thermolyse der para-Dienone 48 und 51 bestätigt, die im Vergleich zu den Aethern 37 und 36 (vgl. Tab. 4) vergleichbare Aktivierungsenthalpien, aber deutlich negativere Aktivierungsentropien besitzen. Die freie Beweglichkeit des in Stellung 4 stehenden Propinylrestes ist hier jeweils aufgrund der entfernteren Stellung der raumbeanspruchenden Gruppen (Stellung 2 und 6) nicht so stark eingeschränkt wie bei den entsprechenden Aethern.

Es ist interessant, die in Tab. 4 angegebenen Reaktionsgrössen mit jenen von den überbrückten Propinyl- und Allyläthern 76 und 78 zu vergleichen [9b, 39]. Wie DREIDING-Modelle zeigen, ist in diesen Fällen die Lage des Acetylen- bzw. des Aethylenteiles der Aether in der in Schema 23 angegebenen Weise fixiert. Hinzu kommt aber noch eine gewisse Ringspannung, so dass sich bei diesen beiden Aethern 76 und 78 ein Einfluss auf die Aktivierungsenthalpie bemerkbar macht.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Substituenten in Stellung 2 und 6 in Phenyl-(2'-propinyl)äthern

1) die Reaktionsgeschwindigkeit und
2) den Reaktionsmodus (dies gilt auch für die para-Dienone)

wesentlich beeinflussen.

Solchen speziellen sterischen Effekten auf [3,3]-sigmatropische Umlagerungen ist bisher offenbar wenig Beachtung geschenkt worden.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Bemerkungen

Siehe auch Angaben unter "Allgemeine Bemerkungen" im exper. Teil des ersten Teils.
Präparative thermische Umlagerungen wurden im HV. (0,02 Torr) in Pyrexbombenrohren (Volumen ca. 20 ml) vorgenommen; Temperaturkonstanz im Bombenofen ±2°. Die analytischen thermischen Umlagerungen erfolgten im HV. (0,02 Torr) in Pyrexbömbchen (Volumen ca. 2,5 ml), die vorher gründlich mit 2proz. DETEX-Lösung gereinigt worden waren. Temperaturkonstanz des Siliconölthermostaten ±0,1°. Das für die thermischen Umlagerungen verwendete Decan war durch Aluminiumoxid (WOELM, basisch) filtriert und über Calciumhydrid unter Argon destilliert worden.

2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Aryl-(2'-propinyl)äther bzw. Allyl-aryläther [5]

(vgl. auch [7,13]). - 0,3 mol des entsprechenden Phenols und 39,3 g (0,33 mol) 2-Propinylbromid bzw. Allylbromid wurden in 150 ml Aethylmethylketon (EMK) gelöst und mit 45,5 g (0,33 mol) frisch geglühtem Kaliumcarbonat 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Salze wurden abfiltriert, die Lösung am Rotationsverdampfer eingedampft und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Pentanlösung wurde viermal mit Claisenlauge und dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Der rohe Aether wurde durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

2.2. 2,4,6-Trimethylphenyl-(2'-propinyl)äther (13) [7,18]. - Dieser Aether stand aus einer früheren Arbeit zur Verfügung [7].

2.3. 2,4,6-Trimethyl-6-(2'-propinyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (80) und 2,4,6-Trimethyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (15) [7,18]. - Die Dienone wurden nach [7,18] bereitet und stimmten in allen Eigenschaften mit den Angaben unter [7,18] überein.

2.4. 2,6-Diisopropylphenyl-(2'-propinyl)äther (40). - Farbloses Oel; Sdp. 66-69°/0,02 Torr, Ausbeute 86%. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2132 (C≡C), 1260, 1010 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,09 (s, 3 arom. H); 4,45 (d, J(1',3') = 2, 2H, 2H-C(1')); 3,40 (Septuplett, J=6, 2H, $(CH_3)_2\underline{C}H$-C(2), -C(6); 2,51 (t, J(3',1') = 2, 1H, H-C(3')); 1,25 (d, J=6, 12 H, $(C\underline{H}_3)_2$CH-C(2), -C(6)). - MS.: 216 (M^+, 7), 201(34), 174(43), 173(100), 159(66), 135(94), 107(83), 91(70), 77(40).

$C_{15}H_{20}O$ (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32%
Gef. C 83,18 H 9,34%

2.5. 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (36) und 2,6-Diisopropyl-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (51) sowie 2,6-Diisopropyl-4-methyl-6-(2'-propinyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (52)

2.5.1. 4-Chlormethyl-2,6-diisopropylphenol. - Das Phenol wurde nach einer abgeänderten Vorschrift von WEGLER & REGEL [16] durch Chlormethylierung von 2,6-Diisopropylphenol hergestellt: 56,5 g (0,32 mol) reines 2,6-Diisopropylphenol und 47,6 g (1,58 mol) Paraformaldehyd wurden in 500 ml Eisessig und 150 ml konzentrierter Salzsäure (58 g HCl, 1,58 mol) gelöst und während 2 Std. bei 0° gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser aufgenommen, neutralisiert und mit Aether extrahiert. Die ätherischen Extrakte wurden jeweils mit ges. Natriumbicarbonatlösung und ges. Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt: 38,4 g (54%) Rohprodukt, das laut DC. aus einem ca. (1:1)-Gemisch von 4-Chlormethyl-2,6-diisopropylphenol und einem nicht weiter untersuchten Nebenprodukt bestand. Aus einer Probe konnte durch zweimalige präp. DC. an Kieselgel mit Benzol und durch Destillation bei 75-78°/0,02 Torr das Phenol rein gewonnen werden (15%). - IR.: 3615 (OH), 1475 (Aromat), 1200, 1155. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,82 (s, 2 arom. H), 4,61 (s, 1H, OH, austauschbar mit D_2O); 3,83 (s, 2H, $ClCH_2$-C(4)); 3,10 (Septuplett, J=6,5, 2H, $(CH_3)_2CH$-C(2), -C(6)); 1,19 (d, J= 6,5, 12H, $(\underline{CH}_3)_2CH$-C(2), -C(6). - MS.: 228 ($M^{\cdot+}$, 2), 226 ($M^{\cdot+}$, 6), 211(2), 208(17), 193(50), 191(100), 175(52), 147(35), 104(19), 77(13).

$C_{13}H_{19}ClO$ (226,73) Ber. C 68,86 H 8,45 Cl 15,63%
Gef. C 68,71 H 8,26 Cl 16,09%

2.5.2. 2,6-Diisopropyl-4-methylphenol (vgl. [40]). - Nach einer Vorschrift von SUZUKI & NAKAMURA [17] wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Rührer und Tropftrichter 3,79 g (0,1 mol) Lithiumaluminiumhydrid unter Feuchtigkeitsausschluss in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung wurden 11,3 g (0,05 mol) 4-Chlormethyl-2,6-diisopropylphenol (es wurde das Rohprodukt verwendet, vgl. 2.5.1) in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren so zugetropft, dass die Lösung ständig leicht siedete. Anschliessend kochte man während 12 Std. unter Rückfluss und destillierte das Tetrahydrofuran weitgehend ab. Der Ueberschuss an Lithiumaluminiumhydrid wurde bei 0° mit 2N Salzsäure vorsichtig zerstört. Das Reaktionsgemisch wurde fünfmal mit Aether extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen wurden mit Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach Destillation bei 100-105°/0,02 Torr erhielt man 4,34 g (45%) des gewünschten Phenols als leicht gelbes Oel ([40]: Sdp 249-250°/745 Torr). - IR.: 3610 (OH), 1462 (Aromat), 1197, 1152. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,82 (s, 2 arom. H); 4,59 (s, 1H, OH, austauschbar mit D_2O); 3,13 (Septuplett, J=7, 2H, $(CH_3)_2\underline{C}H$-C(2), -C(6)); 2,47 (s, 3H, arom. CH_3); 1,25 (d, J=7, 12H, $(C\underline{H}_3)_2$CH-C(2), -C(6)). - MS.: 192 (M^+, 31), 177(100), 149(9), 135(19), 131(10), 121(9), 105(7), 91(7), 77(7).

$C_{13}H_{20}O$	(192,29)	Ber.	C 80,20 H 10,48%
		Gef.	C 80,57 H 10,46%

2.5.3 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (36). - Kugelrohrdestillation bei 95-100°/0,02 Torr lieferte 785 mg (82%) 36; Umkristallisation aus Pentan ergab farblose Kristalle vom Smp. 52,8-53,9°. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1200, 1013 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,87 (s, 2 arom. H); 4,41 (d, J(1',3')= 2, 2H, 2H-C(1')); 3,25 (Septuplett, J=7, 2H, $(CH_3)_2CH$-C(2), -C(6)); 2,50 (t, J(3',1')= 2, 1H, H-C(3')); 2,28 (s, 3H, arom. CH_3); 1,21 (d, J=7, 12H, $(CH_3)_2CH$-C(2), -C(6)). - MS.: 230 (M^+, 24), 215(10), 201(11), 191(13), 188(38), 187(57), 173(41), 159(48), 145(35), 121(46), 105(24), 91(104), 77(14).

$C_{16}H_{22}O$ (230,34) Ber. C 83,42 H 9,62%
Gef. C 83,61 H 9,42%

2.5.4. para- und ortho-Dienon 51 und 52. - In eine Lösung von 1,92 g (0,01 mol) 2,6-Diisopropyl-4-methylphenol (vgl. 2.5.2) in 2,5 ml 6N Kaliumhydroxidlösung in Wasser/Aethanol, welche eine Spatelspitze Kupferpulver enthielt, wurde unter Rühren bei 75° 2,4 g (0,02 mol) 2-Propinylbromid eingetropft. Nach zwei Tagen wurde die Reaktionsmischung mit Pentan versetzt und, wie unter 2.1 beschrieben, aufgearbeitet. 1,6 g Rohprodukt wurde an 20 g Kieselgel mit Pentan/Aether (10:1) chromatographiert. Nach dem 2'-Propinyläther 36 (55%) wurden 120 mg (5%) eines (1:1)-Gemisches vom para-Dienon 51 und ortho-Dienon 52 eluiert. Durch präp. DC. an Aluminiumoxid mit Pentan/Aether (25:1) konnten die beiden Dienone in je 2% Ausbeute rein gewonnen werden.

para-Dienon 51: UV.: λ_{max} 242 (4,08). - IR.: 3310 (H-C C), 2120 (C≡C), 1667 (C=O), 1637 und 1620 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,50 (s, 2H, H-C(3), H-C(5)); 3,03 (Septuplett, J=7, 2H, $(CH_3)_2$CH-C(2), -C(6)); 2,36 (d, J(1',3')= 2,5, 2H, 2H-C(1')); 2,04 (t, J(3',1')= 2,5, 1H, H-C(3')); 1,29 (s, 3H, H_3C-C(4)); 1,07 (d, J=7, 12H, $(CH_3)_2$CH-C(2), -C(6)). - MS.: 230 (M^+, 2), 215(5), 191(100), 177(42), 149(97), 121(55), 105(24), 91(26).

$C_{16}H_{22}O$ (230,34) Ber. C 83,42 H 9,62%
Gef. C 83,52 H 9,44%

ortho-Dienon 52: UV.: λ_{max} 318 (3,62), λ_{min} 263 (2,79). - IR.: 3310 (H-C≡C), 2120 (C≡C), 1660 (C=O), 1640, 1587 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,7-6,5 (m, 1H, H-C(3)); 6,0-5,8 (m, 1H, H-C(5)); 2,99 (Septuplett, J=7, 1H, $(CH_3)_2$CH-C(2)); 2,5 (AB-System, J(1',1')≈14 Hz, J(1',3')≈3, 2H, 2H-C(1')); 2,01 (d, J=2, 3H, H_3C-C(4)); 1,83 (t, J(3',1')= 3, 1H, H-C(3')); 2,1-1,7 (m, 1H, $(CH_3)_2$CH-C(6)); 1,08 (d, J=7, 6H, $(CH_3)_2$CH-C(2)); 0,90 (d, J=7, 3H, $(CH_3)_2$CH-C(6)); 0,78 (d, J=7, 3H, $(CH_3)_2$CH-C(6)). - MS.: 230 (M^+, 18), 215(22), 188(48), 177(59), 173(100), 145(64), 121(20), 105(17), 91(18).

$C_{16}H_{22}O$ (230,34) Ber. C 83,42 H 9,62%
Gef. C 83,64 H 9,60%

2.6. 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (37) und 2,6-Di-(t-butyl)-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (48)

2.6.1. 2,6-Di-(t-butyl)-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (48). - Nach der allgemeinen Vorschrift (s. 2.1) für die Herstellung von (2'-Propinyl)-äthern entsteht aus 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol nur das para-Dienon 48. Nach Destillation bei 85-88°/0,1 Torr erhielt man 19,8 g (77%) 48, nach Umkristallisation aus Pentan farblose Kristalle vom Smp. 77,6-78,0°. - UV.: λ_{max} 240 (4,09). - IR.: 3315 (H-C≡C), 2155 (C≡C), 1666 (C=O), 1648 und 1635 (C=C). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,49 (s, 2H, H-C(3), H-C(5)); 2,33 (d, J(1',3')= 3, 2H, 2H-C(1')); 2,03 (t, J(3',1')= 3, 1H, H-C(3')); 1,30 (s, 3H, H_3C-C(4)); 1,25 (s, 18H, $(CH_3)_3C$-C(2), -C(6)). - MS.: 258 (M^+, 7), 243(1), 219(26), 163(28), 118(14), 105(13), 91(24), 57(100).

$C_{18}H_{26}O$	(258,39)	Ber.	C 83,66 H 10,14%
		Gef.	C 83,63 H 10,13%

2.6.2. 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (37). - Analog einer Vorschrift von McKILLOP et al. [14] wurden 6,6 g (0,03 mol) 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol zusammen mit 1,8 g (0,045 mol) Natriumhydroxid, 21,4 g (0,18 mol) 2-Propinylbromid und 9,36 g (0,03 mol) Benzyl-tributyl-ammoniumchlorid in 150 ml Dichlormethan und 150 ml Wasser während 48 Std. bei RT. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässerige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Hexan versetzt, dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohgemisch (6,8 g)

enthielt laut GC. 79% para-Dienon 48 und 21% Aether 37. Chromatographie von 2 g des Rohgemisches an Kieselgel mit Hexan/Benzol (2:1) ergab als erste Fraktion 380 mg (17%) Aether 37 als farbloses Oel, welches bei 70-73°/0,02 Torr destillierte und als zweite Fraktion 1,43 g (63%) para-Dienon 48.

Aether 37: IR.: 3305 (H-C≡C), 2125 (C≡C), 1258, 1010 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,99 (s, 2 arom. H); 4,29 (d, J(1',3')= 2,5, 2H-C(1')); 2,46 (t, J(3',1')= 2,5, 1H, H-C(3')); 2,22 (s, 3H, arom. CH_3); 1,40 (s, 18H, $(CH_3)_3$C-C(2), -C(6)). - MS.: 258 (M^+, 13), 243(7), 220(13), 219(11), 202(25), 187(50), 163(31), 57(100).

$C_{18}H_{26}O$ (258,39) Ber. C 83,66 H 10,14%
Gef. C 83,39 H 10,08%

2.7. Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methylphenyläther (45), 4-Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (49) und 6-Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (50)

2.7.1. para- und ortho-Dienon 49 und 50 [15]. - 6,6 g (0,03 mol) 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol wurden in Gegenwart von 1,8 g (0,045 mol) Natriumhydroxid, 21,8 g (0,18 mol) Allylbromid und 9,36 g (0,03 mol) Benzyl-tributyl-ammoniumchlorid in 150 ml Dichlormethan und 150 ml Wasser während 48 Std. bei RT. gerührt (vgl. 2.6.2). Das Reaktionsgemisch wurde, wie unter 2.6.2 bereits beschrieben, aufgearbeitet. Nach Destillation bei 100-105°/0,02 Torr erhielt man 7,2 g (92%) eines hellgelben Oeles, welches laut GC. aus 89%

para-Dienon 49, 9% ortho-Dienon 50 und 2% Allyläther 45 bestand. Die beiden Dienone wurden durch präp. DC. an Kieselgel mit Hexan/Benzol 3:1 aufgetrennt.

para-Dienon 49 [15]: UV.: λ_{max} 242 (4,02). - IR.: 1658 (C=O), 1640, 1630 (C=C), 995, 910 (-CH=CH_2). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,43 (s, 2H, H-C(3), H-C(5)); 5,8-5,2 (m, 1H, H-C(2')); 4,97 (d×d, J(cis)= 10, J(3',3')= 3, 1H, H-C(3')); 4,94 (d×d, J(trans)= 17, J(3',3')= 3, 1H, H-C(3')); 2,26 (d, J(1',2')= 7, 2H, 2H-C(1')); 1,21 (s, 18H, $(CH_3)_3$C-C(2), -C(6)); 1,18 (s, 3H, H_3C-C(4)). - MS.: 260 (M^+, 2), 245(1), 219(36), 204(45), 189(25), 163(55), 57(100).

$C_{18}H_{28}O$ (260,40) Ber. C 83,02 H 10,83%
Gef. C 83,15 H 10,90%

ortho-Dienon 50 [15]: UV.: λ_{max} 318 (4,38), ([15]: 320 3,57)); λ_{min} 264 (3,67). - IR.: 1640 (C=O und C=C), 992 und 915 (-CH=CH). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,59 (d, J(5,3)= 2,5, 1H, H-C(5)); 6,0-5,9 (m, 1H, H-C(3)); 5,6-5,1 (m, 1H, H-C(2')); 4,92 (d×d, J(trans)= 17, J(3',3')= 3, 1H, H-C(3')); 4,83 (d×d, J(cis)= 11, J(3',3')= 3, 1H, H-C(3')); 2,90 (d×d, J(1',1')= 13, J=6, 1H, H-C(1')); 2,15 (d×d, J(1',1')= 13, J=7, 1H, H-C(1')); 1,97 (d, J=2, 3H, H_3C-C(4)); 1,23 (s, 9H, $(CH_3)_3$C -C(2)); 0,97 (s, 9H, $(CH_3)_3$C-C(6)). - MS.: kein M^+, 245 (0,5), 220(2), 204(30), 179(100), 163(5), 161(25), 147(8), 105(6), 57(31).

$C_{19}H_{28}O$ (260,40) Ber. C 83,02 H 10,83%
Gef. C 83,10 H 10,95%

2.7.2. Allyläther 45 [15]. - Dieser Aether wurde nach einer Vorschrift von MILLER & MARGULIES [15b] hergestellt: 1,92 g einer 50proz. Dispension von Natriumhydrid (entsprechend 0,04 mol NaH) wurden mit Pentan gewaschen und in 30 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgeschlämmt. Nach Zugabe einer Lösung von 4,4 g (0,02 mol) 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenol in 20 ml DMSO bei 20° wurden 4,8 g (0,04 mol) Allylbromid zugetropft. Nach 10 Min. wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Hexan versetzt, fünfmal mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. 4,5 g Rohprodukt, welches laut GC. aus 6% Allyläther 45, 12% ortho-Dienon 50 und 82% para-Dienon 49 bestand, wurde an 150 g Kieselgel mit Hexan/Benzol (5:1) chromatographiert. Als erste Fraktion erhielt man 263 mg (5%) Aether 45 als farbloses Oel. - IR.: 1645, 985 und 920 ($-CH=CH_2$). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,01 (br.s, 2 arom. H), 5,99 (d×d×t, J(trans)=17, J(cis)=11, J(2',1')=4, 1H, H-C(2')); 5,49 (d×qa, J(trans)=17, J(3',3')=2, J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 5,23 (d×qa, J(cis)=11, J(3',3')=2, J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 4,24 (d×t, J(1',2')=4, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,28 (s, 3H, arom. CH_3); 1,40 (s, 18H, $(CH_3)_3C$-C(2), -C(6)). - MS.: 260 ($M^{+\cdot}$, 5), 220(3), 219(7), 205(7), 204(10), 189(16), 163(31), 161(15), 149(11), 135(11), 119(16), 105(11), 77(5), 57(100).

$C_{18}H_{28}O$ (260,40) Ber. C 83,02 H 10,83%
Gef. C 83,22 H 10,64%

2.8. 2-t-Butyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (38). - Farbloses Oel; Sdp. 105-110°/0,02 Torr. Ausbeute 75%. - IR.: 3300 (H-C≡C), 2115 (C≡C), 1205, 1025 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,10 (br.s, 1H, H-C(3)); 7,00 (d×d, J(ortho)=9, J(meta)=2, 1H, H-C(5)); 6,93 (d, J(ortho)=9, 1H, H-C(6)); 4,63 (d, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,35 (t, J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 2,21 (s, 3H, H_3C-C(4)); 1,31 (s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(2)). - MS.: 202 (M^+, 90), 187(100), 172(27), 163(47), 146(53), 123(57), 105(94), 91(58), 77(62).

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97%
Gef. C 82,93 H 8,81%

2.9. Allyl-2-t-butyl-4-methylphenyläther (44) [15a]. - Dieser Aether wurde nach der allgemeinen Vorschrift (s. 2.1) hergestellt. Farbloses Oel; Sdp. 95-100°/0,02 Torr. Ausbeute 76% ([15a]: 4%; bei Alkylierung des Phenols mit Allylbromid in Wasser/Aethanol (2:1) und KOH als Base bei RT.). - IR.: 1648, 995 und 925 (-CH=CH_2). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,09 (d, J(meta)=2, 1H, H-C(3)); 6,94 (d×d, J(ortho)=8, J(meta)=2, 1H, H-C(5)); 6,73 (d, J(ortho)=8, 1H, H-C(6)); 6,3-5,9 (m, 1H, H-C(2')); 5,40 (d×qa, J(trans)=17, J(3',3')≈J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 5,23 (d×qa, J(cis)= 11, J(3',3')≈J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 4,50 (d×t, J(1',2')=4,5, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,25 (s, 3H, arom. CH_3); 1,38 (s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(2)). - MS.: 204 (M^+, 74), 189(70), 163(47), 148(51), 147(58), 135(100), 123(64), 121(62), 105(69), 91(43), 71(34).

$C_{14}H_{20}O$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87%
Gef. C 82,43 H 9,77%

2.10. 2-t-Butyl-6-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (41). - Farbloses Oel; Sdp. 71-72°/0,02 Torr, Ausbeute 71%. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2135 (C≡C), 1272, 1260, 1010 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,3-6,8 (m, 3 arom. H), 4,45 (d, J(1',3')=3, 2H, 2H-C(1')); 2,46 (t, J(3',1')=3, 1H, H-C(3')); 2,31 (s, 3H, H_3C-C(6)); 1,41 (br.s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(2)). - MS.: 202 (M^+, 36), 187(40), 163(35), 145(100), 123(65), 105(71), 77(31).

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97%
Gef. C 82,87 H 9,08%

2.11. 2-t-Butyl-4,6-dimethylphenyl-(2'-propinyl)äther (39). - Ausbeute nach Destillation bei 83-88°/1 Torr 71%. GC.-Reinheit 91%. Destillation in einer Spaltrohrkolonne [17] bei 80°/1 Torr lieferte ein farbloses Oel (GC.-Reinheit 98%). - IR. (Film): 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1218, 1030 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,0-6,8 (m, 2 arom. H); 4,48 (d, J(1',3')=2,5, 2H, 2H-C(1')); 2,52 (t, J(3',1')=2,5, 1H, H-C(3')); 2,32 und 2,26 (je s, je 3H, H_3C-C(4), -C(6)); 1,42 (s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(2)). - MS.: 216 (M^+, 2), 215(11), 201(4), 177(33), 137(66), 119(100), 91(80).

$C_{15}H_{20}O$ (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32%
Gef. C 83,13 H 9,20%

---

17) Modell FD-HMS 300 der Firma FISCHER.

2.12. 2-Chlor-6-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (42). - Farbloses Oel; Sdp. 115-118°/20 Torr, Ausbeute 94%. - IR.: 3315 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1263, 1000 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,3-6,8 (m, 3 arom. H); 4,65 (d, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,47 (t, J(3',1')=2, 1H, H-C(3')); 2,35 (s, 3H, H_3C-C(6)). - MS.: 182 (M^+, 4), 180 (M^+, 13), 145(20), 143(8), 141(22), 117(20), 115(20), 77(100).

$C_{10}H_9ClO$	(180,62)	Ber.	C 66,49	H 5,02	Cl 19,62%
		Gef.	C 66,41	H 5,16	Cl 19,40%

2.13. 2,6-Dimethoxyphenyl-(2'-propinyl)äther (43). - Leicht gelbes Oel; Sdp. 92-93°/0,02 Torr, Ausbeute 90%. - IR.: 3310 (H-C≡C), 2130 (C≡C), 1260, 1000 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,1-6,9 (m, 1H, H-C(4)); 6,52 (d, J(ortho)=8, 2H, H-C(3), H-C(5)); 4,66 (d, J(1',3')=3, 2H, 2H-C(1')); 3,81 (s, 6H, CH_3O-C(2), -C(6)); 2,40 (t, J(3',1')=3, 1H, H-C(3')). - MS.: 192 (M^+, 25), 153(100), 125(16), 110(20), 93(20).

$C_{11}H_{22}O_3$	(192,21).	Ber.	C 68,73	H 6,29%	
		Gef.	C 68,62	H 6,23%	

2.14. 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl-(2'-propinyl)äther (46). - Destillation bei 62-65°/12 Torr lieferte 4,7 g (85%) eines farblosen Oeles. - IR. (Film): 3315 (H-C≡C), 2138 (C≡C), 1150 (C-F), 1035 (Aryläther). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 4,80 (d, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,54 (t, J(1',3')= 2, 1H, H-C(3')). - MS.: 222 (M^+, 42), 203(51), 193(100), 184(11), 183(12), 155(49), 117(22).

$C_9H_3F_5O$ (222,11) Ber. C 48,66 H 1,36 F 42,77%
Gef. C 48,96 H 1,56 F 42,46%

3. Thermische Umlagerungen von Phenyl-(2'-propinyl)äthern und 2,5-Cyclohexadienonen

3.1. Umlagerung von 2,6-Di-(t-butyl)-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (48) zu 8-t-Butyl-6-methyl-2H-chromen (53).

- 1,03 g (0,004 mol) 48 wurden in 6 g Decan im Bombenrohr während 12 Std. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde an 30 g Kieselgel mit Hexan/Benzol (1:1) chromatographiert, wobei Decan und nicht umgesetztes Dienon 48 als rascher wandernde Komponenten abgetrennt wurden. Zur weiteren Reinigung wurde das 2H-Chromen 53 an 30 g Kieselgel mit Pentan/Aether (10:1) chromatographiert und im Kugelrohr bei 90-95°/0,02 Torr destilliert. Ausbeute 540 mg (67%). - UV.: λ_{max} 268 (3,61), 315 (3,31); λ_{min} 289 (2,96); Sch. 275 (3,52). - IR.: 1640, 1470, 1442, 1150. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,1-6,6 (m, 2 arom. H); 6,41 (d×t, J(4,3)=10, J(4,2)=2, 1H, H-C(4)); 5,80 (d×t, J(3,4)=10, J(3,2)=3, 1H, H-C(3)); 4,67 (d×d, J(2,3)=3, J(2,4)=2, 2H, 2H-C(2)); 2,18 (s, 3H, H_3C-C(6)); 1,29 (s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(8)). MS.: 202 (M^+, 53), 187(100), 159(42), 127(41), 115(36), 105(23), 91(34), 77(38).

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97%
Gef. C 82,86 H 8,72%

3.2. Umlagerung von 2,6-Di-(t-butyl)-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (37) zum 2H-Chromen 53. - In analytischem Massstab wurde 37 während 6 Std. auf 150° erhitzt. Das Produkt 53 (59%) erwies sich aufgrund des GC.-Vergleichs mit dem aus dem entsprechenden para-Dienon 48 entstehenden 2H-Chromen 53 als identisch.

3.3. Umlagerung von 2-t-Butyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (38) zum 2H-Chromen 53. - Zum Vergleich mit dem Umlagerungsprodukt 53 (vgl. 3.1) wurde 1,01 g (0,05 mol) 38 in 2 g Decan im Bombenrohr während 10 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Das 2H-Chromen 53 wurde bei 90-95°/0,02 Torr destilliert; Ausbeute 485 mg (48%). Das Produkt erwies sich aufgrund von anal. DC., GC., IR. und NMR. als identisch mit dem aus 48 (vgl. 3.1) hergestellten 2H-Chromen 53.

3.4. Umlagerung von 4-Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (49) zu 2-Allyl-6-t-butyl-4-methylphenol (54): - 1,04 g (0,004 mol) 49 wurde in 3 g Decan im Bombenrohr während 2 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Das Phenol 54 [15a] destillierte bei 100-105°/0,02 Torr; Ausbeute 652 mg (80%). - IR.: 3530 (OH), 1633, 998 und 925 ($-CH=CH_2$). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,00 (d, J(meta)=2, 1H, H-C(5)); 6,79 (br.s, 1H, H-C(3)); 6,2-5,8 (d×d×t, J(trans)=18, J(cis)=10, J(2',1')=6, 1H, H-C(2')); 5,3-5,1 (m, 2H, 2H-C(3')); 5,02 (s, 1H, OH, austauschbar mit D_2O); 3,35 (d×t, J(1',2')=6, J(1',3')=2, 2H, 2H-C(1')); 2,25 (s, 3H, H_3C-C(4)); 1,40 (s, 9H, $(CH_3)_3C$-C(6)). - MS.: 204 (M^+, 52), 189(100), 160(12), 147(5), 77(3).

$C_{14}H_{20}O$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87%
Gef. C 82,18 H 9,73%

Tabelle 6. Umlagerung von 4-Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on (49) bei 200 °C in Decan [a)]

Reaktionsdauer (h)	para-Dienon 49 (%)	Allylphenol 54 (%)
0,5	83	8
1	67	19
2	52	33
4	36	50

$k_{200°} = 9,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

a) c(49) = $7,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l; Standard: Pentadecan.

3.5. Umlagerung von Allyl-2,6-di-(t-butyl)-4-methylphenyläther (45) zum 2H-Chromen 54. - In analytischem Massstab wurde 45 ebenfalls während 2 Std. bei 175° umgelagert. Das Produkt 54 (51%) erwies sich durch GC.-Vergleich mit dem aus dem para-Dienon 49 entstandenen Phenol 54 als identisch.

3.6. Umlagerung von Allyl-2-t-butyl-4-methylphenyläther (44) zum Phenol 54. - Zu Vergleichszwecken wurde 44 ebenfalls umgelagert. 1,02 g (5 mmol) 44 wurden in 2 g Decan im Bombenrohr auf 220° während 10 Std. erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Das Produkt, welches in einer Ausbeute von 90% erhalten

wurde, destillierte bei 100-105°/0,02 Torr und erwies sich aufgrund von anal. DC., GC., IR. und NMR. identisch mit dem aus dem para-Dienon 49 hergestellten Phenol 54.

3.7. Umlagerung von 2,6-Diisopropylphenyl-(2'-propinyl)äther (40) zu 8-Isopropyl-2H-chromen (55) und 5,7-Diisopropyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en-6-on (56). - 2,16 g (0,01 mol) Aether 40 wurden in 15 g Decan im Bombenrohr während 8 Std. auf 180° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Bei der Chromatographie an 80 g Kieselgel mit Benzol/Hexan (1:1) wurden 220 mg (13%) des 2H-Chromens 55 (Sdp. 115-120°/12 Torr) und 825 mg (38%) des Tricyclus 56 (Sdp. 120-125°/12 Torr) eluiert.

2H-Chromen 55: IR.: 1640, 1600 (C=C), 1465, 1440, 1200. - ^{1}H-NMR. (60 MHz): 7,2-6,7 (m, 3 arom. H); 6,40 (d×t, J(4,3)=9,5, J(4,2)=2, 1H, H-C(4)); 5,73 (d×t, J(3,4)=9,5, J(3,2)=4, 1H, H-C(3)); 4,78 (d×d, J(2,3)=4, J(2,4)=2, 2H, 2H-C(2)); 3,22 (Septuplett, 1H, $(CH_3)_2$C<u>H</u>-C(8)); 1,21 (d, J=7, 6H, $(CH_3)_2$CH-C(8)). - MS.: 174 (M^+, 65), 173(100), 159(68), 131(34), 115(26), 91(19), 63(19).

$C_{12}H_{14}O$ (174,23) Ber. C 82,71 H 8,10%
Gef. C 82,49 H 8,02%

Tricyclus 56: IR.: 1730 (Fünfringketon), 1655 (C=C), exocyclisch), 1620 (C=C), 880 (C=CH_2). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 5,96 (d×d, J(3,4)=8, J(3,2)= 5, 1H, H-C(3)); 5,80 (d×d, J(4,3)=8, J(4,2)=3, 1H, H-C(4)); 4,92 und 4,81 (je s, je 1H, 2H-C(9)); 2,52 (d, J(1,2)=7, 1H, H-C(1)); 2,4-2,2 (m, 1H, H-C(2)); 2,13 (Septuplett, J=7, 2H, $(CH_3)_2$C<u>H</u>-C(5), -C(7)); 1,3-0,9 (6-Linien-m, 12H, $(CH_3)_2$CH-C(5), -C(7)). -

^{13}C-NMR.: 211,9 (s, C(6)); 146,0 (s, C(8)); 130,8 (d, C(3)); 125,0 (d, C(4)); 102,3 (t, C(9)); 58,9 (s, C(5)); 39,4 (s, C(7)); 35,5 und 32,8 (je d, C(1), C(2)); 26,0 und 24,5 (je d, $(CH_3)_2$CH-C(5), -C(7)); 18,9, 18,4, 17,5, und 17,4 (je qa, $(CH_3)_2$CH-C(5), -C(7)). - MS.: 216 (M^+, 4), 201(2), 188(39), 173(75), 159(27), 145(100), 131(58), 105(41), 91(83), 77(43).

$C_{15}H_{20}O$ (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32%
Gef. C 82,99 H 9,06%

Tabelle 7. Umlagerung von 2,6-Diisopropylphenyl-(2'-propinyl)äther (40) bei 180° in Decan [a]

Reaktionsdauer (h)	Aether 40 (%)	2H-Chromen 55 (%)	Tricyclus 56 (%)
1	72	4	21
2	31	10	55
4	5	11	63
8	--	13	55
24	--	13	21

a) c(40) = 0,5 mol/l; Standard: Tetradecan.

3.8. Umlagerung von 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (36) zu 8-Isopropyl-6-methyl-2H-chromen (57) und 5,7-Diisopropyl-3-methyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]-oct-3-en-6-on (58). - 400 mg (1,74 mmol) Aether 36 wurde in 3 g Decan im Bombenrohr während 5,5 Std. auf 190° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Durch SC. an 40 g Kieselgel (Laufmittel Benzol/Hexan 1:1) wurde als erste Fraktion 50 mg

2H-Chromen 57 (15% ; Sdp. 60-65°/0,02 Torr) und als zweite Fraktion 250 mg Tricyclus 58 (62% ; Sdp. 65-70°/0,02 Torr) abgetrennt.

2H-Chromen 57: IR.: 1642, 1470, 1148. - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,9-6,6 (m, 2 arom. H); 6,41 (d×t, J(4,3)=10, J(4,2)=2, 1H, H-C(4)); 5,78 (d×t, J(3,4)=10, J(3,2)=3,5, 1H, H-C(3)); 4,76 (d×d, J(2,3)=3,5, J(2,4)=2, 2H, 2H-C(2)); 3,20 (Septuplett), J=7, 1H, $(CH_3)_2\underline{C}H$-C(8)); 2,25 (s, 3H, H_3C-C(6)); 1,20 (d, J=7, 6H, $(\underline{C}H_3)_2$CH-C(8)). - MS.: 188 (M^+, 100), 187(86), 173(90), 158(22), 128(16), 115(16), 105(9), 81(10), 77(7).

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57%
Gef. C 82,57 H 8,71%

Tricyclus 58: IR.: 1732 (Fünfringketon), 1660 (C=C, exocyclisch), 882 (C=CH). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 5,5-5,4 (m, 1H, H-C(4)); 4,90 und 4,76 (je s, je 1H, 2H-C(9)); 2,48 (d, J(1,2)=7, 1H, H-C(1)); 2,3-1,9 (m, 2H, $(CH_3)_2\underline{C}H$-C(5), -C(7)); 2,08 (d×d, J(2,1)=7, J(2,4)=3, 1H, H-C(2)); 1,83 (d, J=2, 3H, H_3C-C(3)); 1,3-0,8 (m, 12H, $(CH_3)_2$CH-C(5), -C(7)). - MS.: 230 (M^+, 8), 215(4), 202(27), 188(30), 187(48), 173(34), 159(100), 145(57), 105(28), 91(27), 77(19).

$C_{16}H_{22}O$ (230,34) Ber. C 83,42 H 9,62%
Gef. C 83,56 H 9,80%

Tabelle 8. Umlagerung von 2,6-Diisopropyl-4-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (36) bei 190° in Decan [a)]

Reaktionsdauer (h)	Aether 36 (%)	2H-Chromen 57 (%)	Tricyclus 58 (%)
0,25	85	3	11
0,5	72	5	21
1	33	6	26
2	18	9	46
4	3	11	54
6,5	--	7	49

a) c(36) = $3{,}33 \cdot 10^{-2}$ mol/l; Standard: Hexadecan.

3.9. Umlagerung von 2,6-Diisopropyl-4-methyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (51). - Das Dienon 51 wurde in analytischem Massstab bei 190° während 4 Std. umgelagert. Die Produkte 57 (20%) und 58 (56%) erwiesen sich aufgrund des GC.-Vergleichs mit denen aus 36 hergestellten als identisch.

3.10. Umlagerung von 2,4,6-Trimethylphenyl-(2'-propinyl)-äther (13) bzw. von 2,4,6-Trimethyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (15) zu 8-Methyliden-1,3,5-trimethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en-6-on (14). - Die Umlagerung von 13 bzw. 15 und die Isolierung des Tricyclus 14 erfolgten nach Angaben der Literatur [6,7]. Die experimentellen Daten stimmten mit den bereits publizierten überein.

Tricyclus 14: ^{13}C-NMR.: 212,3 (s, C(6)); 148,1 (s, C(8)); 134,1 (s, C(3)); 124,8 (d, C(4)); 99,5 (t, C(9)); 50,5 (s, C(5)); 40,7 und 37,9 (je d, C(1), C(2)); 30,8 (s, C(7)); 14,8, 12,3 und 11,9 (je qa, $\underline{C}H_3$-C(3), -C(5), -C(7)).

3.11. Umlagerung von 2-t-Butyl-6-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (41) zu 5-t-Butyl-7-methyl-8-methyliden-tricyclo-[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en-6-on (59). - 2,02 g (0,01 mol) Aether 41 wurden in 4 g Decan im Bombenrohr während 4 Std. auf 185° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Der Tricyclus 59 destillierte bei 135-140°/12 Torr; Ausbeute 1,01 g (50%).

Tricyclus 59: IR.: 1743 (Fünfringketon), 1655 (C=C, exocyclisch), 1615 (C=C), 890 (C=CH_2). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,03 (d×d, J(3,4)=7, J(3,2)=4, 1H, H-C(3)); 5,85 (d×d, J(4,3)=7, J(4,2)=2, 1H, H-C(4)); 5,08 und 4,95 (je s, je 1H, 2H-C(9)); 2,40 (d, J(1,2)=8, 1H, H-C(1)); 2,4-2,1 (m, 1H, H-C(2)); 1,26 (s, 3H, H_3C-C(7)); 1,18 (br.s, 9H, $(CH_3)_3$C-C(5)). - MS.: 202 (M^+, 29), 187(32), 174(42), 159(100), 128(33), 117(70), 57(97).

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97%
Gef. C 83,39 H 8,86%

Tabelle 9. Umlagerung von 2-t-Butyl-6-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (41) bei 185° in Decan [a)]

Reaktionsdauer (h)	Aether 41 (%)	Tricyclus 59 (%)
0,5	65	24
1	38	43
2	10	72
33	4	69
4	--	66
5	--	63
12	--	40

a) c(41) = 0,1 mol/l; Standard: Tetradecan.

3.12. Umlagerung von 2-t-Butyl-4,6-dimethylphenyl-(2'-propinyl)-äther (39) zu 5-t-Butyl-3,7-dimethyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en-6-on (60). - 1,08 g (0,005 mol) 39 wurden in 2 g Decan im Bombenrohr während 1 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1 (ohne die zweite SC.). Kugelrohrdestillation bei 110-115°/12 Torr; Ausbeute 0,59 g (55%).

Tricyclus 60: IR.: 1737 (Fünfringketon), 1650 (C=C), 882 ($C=CH_2$). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 5,6-5,4 (m, H-C(4)); 5,04 und 4,94 (je s, je 1H, 2H-C(9)); 2,38 (d, J(1,2)=7, 1H, H-C(1)); 2,04 (d×d, J(2,1)=7, J(2,4)=4, 1H, H-C(2)); 1,85 (d, J=2, 3H, H_3C-C(3)); 1,26 (s, 3H, H_3C-C(7)); 1,17 (br.s, 9H, $(CH_3)_3C$-(5)). - ^{13}C-NMR.: 211,6 (s, C(6)); 145,5 (s, C(8)); 134,6 (s, C(3)); 120,8 (d, C(4)); 103,5 (t, C(9)); 59,2 (s, C(5)); 39,9 und 39,6 (je d, C(1), C(2)); 31,9 und 30,9

(je s, C(5'), C(7)); 27,2 und 25,7 (je br.m, $(\underline{C}H_3)_3C$-C(5)); 20,9 und 12,2 (je qa, $\underline{C}H_3$-C(3), -C(7)). - MS.: 216 (M^+, 3), 201(3), 188(29), 173(100), 115(82), 91(78), 77(54).

$C_{15}H_{20}O$ (216,31) Ber. C 83,28 H 9,32%
Gef. C 83,57 H 9,57%

3.13. Umlagerung von 2-Chlor-6-methylphenyl-(2'-propinyl)-äther (42) zu 5-Chlor-7-methyl-8-methyliden-tricyclo[3.2.1.$0^{2,7}$]oct-3-en-6-on (61) und 4-Chlor-1-methyl-2-indanon (62). -

1. Versuch: 0,9 g (5 mmol) 42 wurden in 1 g Decan im Bombenrohr während 1 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1. Die zweite SC. an Kieselgel ergab 130 mg (14%) 61 und 72 mg (8%) 62.

2. Versuch: 0,9 g (5 mmol) 42 wurden in 10 g Decan im Bombenrohr während 8 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung analog 3.1 (ohne die zweite SC.). Ausbeute 308 mg (34%) 62.

Tricyclus 61: UV.: λ_{max} 227 (3,51), 302 (2,45). - IR.: 1760 (Fünfringketon), 1665 (C=C, exocyclisch), 1610 (C=C), 890 ($C=CH_2$). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 6,00 (d×d, J(3,4)=8, J(3,2)=4, 1H, H-C(3)); 5,78 (d×d, J(4,3)=8, J(4,2)=3, 1H, H-C(4)); 5,22 und 5,00 (je s, je 1H, 2H-C(9)); 2,68 (d, J(1,2)=7, 1H, H-C(1)); 2,5-2,3 (m, 2H, H-C(2)); 1,32 (s, 3H, H_3C-C(7)). - MS.: 182 (M^+, 15), 180(M^+, 42), 154(31), 152(75), 145(72), 117(95), 104(100), 91(82).

$C_{10}H_{19}ClO$ (180,62) Ber. C 66,49 H 5,02 Cl 19,63%
Gef. C 66,20 H 5,31 Cl 19,87%

2-Indanon 62: UV.: λ_{max} 276 (2,60), 267 (2,60). - IR.(Film): 1752 (Fünfringketon), 782 (3 benachbarte arom. H). - ^{1}H-NMR. (100 MHz): 7,6-6,9 (m, 3 arom. H), 3,50 (s, 2H, 2H-C(3)); 3,47 (qa, J(1,1')=7, 1H, H-C(1)); 1,34 (d, J(1,1')=7, 3H, H_3C-C(1)). - MS.: 182 ($M^{\cdot+}$, 5), 180 ($M^{\cdot+}$, 14), 154(12), 152(60), 117(95), 115(100), 91(19), 89(23), 63(28).

$C_{10}H_9ClO$ (180,62) Ber. C 66,49 H 5,02 Cl 19,63%
Gef. C 66,29 H 5,02 Cl 19,55%

Tabelle 10. Umlagerung von 2-Chlor-6-methylphenyl-(2'-propinyl)äther (42) bei 200° in Decan [a]

Reaktionsdauer (h)	Aether 42 (%)	Tricyclus 61 (%)	2-Indanon 62 (%)
0,5	76	10	5
1	59	19	12
2	24	17	30
4	7	8	42
8	0,3	--	41
24	--	--	41

a) c(42) = 1 mol/l; Standard: Tetradecan.

3.14. Kontrollexperiment: Umlagerung vom Tricyclus 61 zum 2-Indanon 62. - Damit sollte bewiesen werden, dass das 2-Indanon 62 ein Folgeprodukt des Tricyclus 61 ist. Die Bildung von 62 wurde im GC. verfolgt.

Tabelle 11. Umlagerung von 61 zu 62 bei 200° in Decan a)

Reaktionsdauer (h)	Tricyclus 61 (%)	2-Indanon 62 (%)
0,5	72	20
1	53	31
2	24	58
4	--	69
8	--	69

a) c(61) = 0,066 mol/l; Standard: Tetradecan.

3.15. Umlagerungsversuche mit 2,6-Dimethoxyphenyl-(2'-propinyl)-äther (43) und 2,3,4,5,6-Pentafluorphenyl-(2'-propinyl)-äther (46). - 43 wurde auf 170°, 46 auf 200° in Decan erhitzt. In beiden Fällen wurde bei analytischen Ansätzen nur das Abnehmen des Edukts beobachtet. Bei präparativen Ansätzen konnte jeweils nur polymeres Material isoliert werden.

4. Kinetik der Umlagerung der 2,4,6-Trialkylphenyl-(2'-propinyl)äther und der entsprechenden 2,4,6-Trialkyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-one in Decan

Die Substanz wurde in Decan gelöst (0,01 M Stammlösung) und ein Alkan ($C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$) als Standard zugesetzt [22]. Je 0,1 ml dieser Lösung wurden bei 0,02 Torr in Pyrexbömbchen (Vol. ca. 2,5 ml) eingeschmolzen und im Siliconölbad bei 3 verschiedenen Temperaturen erhitzt. Bei jeder Temperatur wurden

22) Es wurden keine Eichmessungen vorgenommen. Bei allen Umlagerungen war die Produktbilanz mindestens 90%.

mindestens 12 Proben (Doppelbestimmung) erhitzt und mittels GC. analysiert. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde aus der Beziehung für eine Reaktion 1. Ordnung $k = \ln (A_o/A_t) \cdot t^{-1}$ berechnet. Für diese Berechnung sowie zur Ermittlung der Aktivierungsparameter aus der Arrheniusbeziehung wurden Korrelations/Regressions-Programme verwendet. Die Ergebnisse sind in den Tab. 2-5 zusammengestellt. Das Beispiel einer Kinetik ist in Tab. 12 angegeben.

Tabelle 12. Umlagerung von 2,4,6-Trimethyl-4-(2'-propinyl)-2,5-cyclohexadien-1-on (15) in Decan bei 145,1±0,1° a)

Reaktionsdauer (h)	Dienon 15 (%)	Tricyclus 14 (%)	Q b)
0	100	0	2,125
3	84,9	14,9	2,129
6	72,1	27,8	2,127
9	61,2	38,7	2,127
12	52,9	46,7	2,133
15	46,2	53,0	2,142
24	26,7	72,8	2,135

a) c(15) = 0,01 mol/l; Standard = Pentadecan.

b) $Q = \dfrac{\text{Dienon 15 + Tricyclus 14}}{\text{Standard}}$

C. LITERATURVERZEICHNIS

[1] L. Claisen, Ber.deutsch.chem.Ges. 45, 3157 (1912).

[2] L. Claisen & O. Eisleb, Liebigs Ann.Chem. 401,21 (1913).

[3] S.G. Powell & R. Adams, J.Amer.chem.Soc. 42, 646 (1920); C.D. Hurd & F.L. Cohen, J.Amer.chem.Soc. 53, 1068 (1931); A.W. Johnson, J.chem.Soc. 1946, 1009.

[4] Y.Okajima, Yakugaku Zasshi 80, 318 (1960); Chem.Abstr. 54, 18487 (1960).

[5] I. Iwai & J. Ide, Chem.Pharm.Bull. (Japan) 10, 926 (1962); 11, 1042 (1963).

[6] J. Zsindely & H. Schmid, Helv.51, 1510 (1968).

[7] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich, 1971.

[8] R. Hug, G. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv, 54, 306 (1971).

[9] a) P. Gilgen, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1971; b) H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, USA, 1971, Vol.1, S.251; c) P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid, Helv.56, 681 (1973); d) J. Peter-Katalinić, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 2796 (1973); 57, 223 (1974); e) A. Fischli, H. Mayer & W.E. Oberhänsli, Helv.57, 1477 (1974); f) J. Peter-Katalinić, J. Zsindely, H. Schmid & W.E. Oberhänsli, Helv.58, 2517 (1975); g) G. Mukherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely & H. Schmid, Helv.59, 1763 (1976).

[10] N. Sarčević, J. Zsindely & H. Schmid, Helv.56, 1457 (1973).

[11] M. Harfenist & E. Thom, J.org.Chemistry 37, 841 (1972).

[12] U. Koch-Pomeranz, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1970.

[13] U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv.56, 2981 (1973).

[14] A. McKillop, J.-C. Fiaud & R.P. Hug, Tetrahedron 30, 1379 (1974).

[15] a) B. Miller, J.org.Chemistry 30, 1964 (1965); b) B. Miller & H. Margulies, J.org.Chemistry 30, 3895 (1965).

[16] R. Wegler & E. Regel, Makromol.Chemistry 9, 1 (1953).

[17] H. Suzuki & K. Nakamura, Bull.chem.Soc. Japan 44, 27 (1971).

[18] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv.55, 1113 (1972).

[19] W. Regel & W. v.Philipsborn, Helv.51, 867 (1968); 52, 1354 (1969).

[20] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, Helv.56, 14 (1973).

[21] P. Laszlo & P. Stang, "Organic Spectroscopy", Harper & Row Publ., New York 1971, S.207ff.

[22] F. Mauthner, Liebigs Ann.Chem. 414, 250 (1917).

[23] G. Hahn & H. Wassmuth, Ber.deutsch.chem.Ges. 67, 696 (1934).

[24] G.M. Brooke, Tetrahedron Letters 1971, 2377.

[25] S.J. Rhoads & N.R. Raulins, Org.Reactions.22, 1 (1975).

[26] H.M.R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 597 (1969); J.-M. Conia & P. Le Perchec, Synthesis 1975, 1.

[27] D.S. Tarbell & J.W. Wilson, J.Amer.chem.Soc. 64, 1066 (1942).

[28] E.N. Marvel, B. Richardson, R. Anderson, J.L. Stephenson & T. Crandall, J.org. Chemistry 30, 1032 (1965).

[29] L. Claisen, Liebigs Ann.Chem. 418, 69 (1919).

[30] P.J. Wagner, Accounts chem.Res. 4, 168 (1971).

[31] H. Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[32] R.M. Roberts & R.G. Landolt, J.Amer.chem.Soc. 87, 2281 (1965); R.M. Roberts, R.G. Landolt, R.N. Greene & E.W. Heyer, J.Amer.chem.Soc. 89, 1404 (1967).

[33] J.-M. Conia, F. Leyendecker & C. Dubois-Faget, Tetrahedron Letters 1966, 129; J.-M. Conia & F. Leyendecker, Bull.Soc.chim. France 1967, 830.

[34] Isotope Effects in Chemical Reactions, C.J. Collins & N.S. Bowman, Ed., Van Nostrand Reinhold Comp., New York 1970.

[35] D.S. Tarbell, Org. Reactions 2, 1 (1944).

[36] W.N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard & W. Fife, J.Amer.chem.Soc. 80, 3271 (1958).

[37] H.L. Goehring & R.R. Jacobson, J.Amer.chem.Soc. 80, 3277 (1958).

[38] D.S. Tarbell & J.F. Kincaid, J.Amer.chem.Soc. 62, 728 (1940).

[39] U. Koch-Pomeranz, persönliche Mitteilung 1978.

[40] F.J. Sowa, H.D. Hinton & J.A. Nieuwland, J.Amer.chem. Soc. 55, 3402 (1933).

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. von Philipsborn und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der NMR.-Spektren, Herrn Prof. Dr. M. Hesse und seinen Mitarbeitern für die Aufnahme der MS.-Spektren und Herrn H. Frohofer sowie seinen Mitarbeiterinnen für die Aufnahme der IR.-Spektren und die Ausführung der Analysen.

Ganz besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. H.-J. Hansen, Universität Freiburg, und Herrn Dr. J. Zsindely für viele anregende Diskussionen und wertvolle Ideen.

Ferner danke ich allen, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Curriculum vitae

Am 12. Juli 1950 wurde ich, Serge Pürro, Bürger von Zumholz (FR), in Freiburg geboren. Dort besuchte ich die Primarschule und anschliessend das Kollegium St. Michael, das ich im Sommer 1970 mit der Matura, Typus A, verliess.

Im Oktober 1970 immatrikulierte ich mich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg und erwarb im Oktober 1974 das Diplom in Chemie. Die Diplomarbeiten standen unter der Leitung von Prof. Dr H.-J. Hansen und Prof. Dr. A. von Zelewsky. Während meines Diplom-Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei den Herren Dozenten F.P. Emmenegger, W. Fraefel, G. Galetti, E. Giovannini, H.-J. Hansen, O. Huber, E. Hugentobler, A. Jöhl, R. Keese, O. Klement, W. Lindt, E. Nickel, J. Portmann, P. Portmann, R. Scheffold, W. Schläpfer, A. Siegrist und A. von Zelewsky.

Im November 1974 begann ich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Schmid mit der vorliegenden Dissertation, die im Sommer 1978 abgeschlossen war. Die Schlussprüfung legte ich im Dezember 1978 ab. In dieser Zeit besuchte ich Vorlesungen bei den Herren Dozenten K. Bernauer, R. Buchecker, A. Dreiding, C.H. Eugster, H. Heimgartner, M. Hesse, L. Hoesch, H. Schmid und M. Viscontini.

Seit September 1975 bin ich Vorlesungsassistent am Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich.